1
Z 37
v.143

YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

143. BAND

MIT 236 FIGUREN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955/56

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
Z37
v.143

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

# Inhalt des 143. Bandes

## Erstes Heft

(Abgeschlossen am 8. November 1955)


Seite

FLÜGGE, S., und W. ZICKENDRAHT, Berechnung von Termlagen und Feinstrukturaufspaltung in Mesonatomen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1955) . . . . . 1

MARSCHALL, H., und G. MEYER, Kernstreuung schwach relativistischer Myonen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. August 1955) . . 17

WOESTE, K., Kernspaltung im Kollektivmodell (II). Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juli 1955) . . . . . 31

GLASER, G., Über die elektrische Entladung bei stromstarken Funken. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Dezember 1954) . . . . 44

MOTSCHMANN, H., Messung der Oszillatorenstärke einiger NI-Linien im wasser- und luftstabilisierten Lichtbogen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 25. Mai 1955) . . . . . 77

SCHOPPER, H., Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) . . . . 93

WIENECKE, R., Über das Verhalten abgeschalteter Lichtbögen hoher Stromstärke. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1955) . . . 118

WIENECKE, R., Über das Geschwindigkeitsfeld der Hochstromkohlebogensäule. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1955) . . . 128


## Zweites Heft

(Abgeschlossen am 18. November 1955)


HAASE, O., Über die Anwendung der Kathodenzerstäubung bei Elektronenbeugungsuntersuchungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Juli 1955) . . . . . 141

HOFFMANN, O., Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. September 1955) . . . . . 147

HEINTZE, J., Die Röntgen-*K*-Fluoreszenzausbeute des Neon, Argon, Krypton und Xenon. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. September 1955) 153

BRENIG, W., Besitzen Schallwellen einen Impuls? (Eingegangen am 14. Juli 1955) . . . . . 168

LEGLER, W., Über die UV-Strahlung von Elektronenlawinen in Luft. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. August 1955) . . . . . 173

GLOCKER, R., Wirkungsgesetze schneller Elektronenstrahlen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. August 1955) . . . . . 191

Seite

SCHWINK, CH., Über den Einfluß des inneren Zustands auf die Polpunktslage magnetisierter Nickeldrähte. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. August 1955) . . . . . 205

KÜMMEL, H., Quantentheoretische Begründung der BOLTZMANNschen Stoßgleichung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. September 1955) 219

BOPP, F., Einfaches Beispiel aus der stochastischen Quantenmechanik. (Eingegangen am 20. August 1955) . . . . . 233

EHLERS, J., Beiträge zur Theorie der statischen Vakuumfelder in der klassischen und der erweiterten relativistischen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 25. September 1955) . . . . . 239

## Drittes Heft

(Abgeschlossen am 12. Dezember 1955)

WAGNER, E. H., Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. III. Strenge Lösung des Beugungsproblems für divergente Lichtbündel (Zylinderwellen). Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . 249

BEHR, J. v., und H. MARSCHALL, Eine dem modifizierten COULOMB-Feld angepaßte Erweiterung des BORNschen Verfahrens. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. September 1955) . . . . . 257

WOLF, H. CH., Zur Bandenbreite im Fluoreszenzspektrum organischer Molekülkristalle. Untersuchungen an Naphthalin-Mischkristallen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1955) . . . . . 266

NÖLDEKE, G., Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Oktober 1955) . . . . . 274

NIEHRS, H., und E. H. WAGNER, Die Amplituden der Wellenfelder bei Elektroneninterferenzen im LAUE-Fall. (Eingegangen am 8. Oktober 1955) . . . 285

PARTHASARATHY, S., and V. NARASIMHAN, The performance of a quartz oscillator in liquids. Part I. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 12. September 1955) . . . . . 300

EBERHAGEN, A., Eine quantitative Untersuchung der LENARDschen Hohlflammen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Juli 1955) . . 312

MACLEAN, W. R., Zur Theorie der Wellenausbreitung in nicht-homogenen Medien. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. September 1955) 331

HELLWEGE, K.-H., Über die Orientierung strahlender Dipole in Kristallen niedriger Symmetrie. (Eingegangen am 29. September 1955) . . . . . 340

STÖCKMANN, F., Negative Photoeffekte in Halbleitern. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Oktober 1955) . . . . . 348

OCHSENFELD, R., Über die Dämpfung von Eisen—Nickel-Legierungen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1955) . . . . . 357

Berichtigung . . . . . 374

Seite

## Viertes Heft

(Abgeschlossen am 22. Dezember 1955)

Ochsenfeld, R., Über die magneto-elastischen Eigenschaften einiger ferromagnetischer Eisen-Nickel-Legierungen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1955) . . . . . 375

Eberhagen, A., Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. Juli 1955) . . . . . 392

Wagner, E. H., Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. IV. Das Beugungsfeld in großem Abstand von der Küvette bei divergentem Primärbündel. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . . 412

Lohmann, A., und H. Wegener, Behandlung der optischen Abbildung durch Entwicklung nach ebenen Wellen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1955) . . . . . 431

Grawert, G., Die Lorentz-invariante Zwei-Teilchengleichung und Darstellungen der Lorentz-Gruppe. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. August 1955) . . . . . 435

Hellwege, K. H., und W. Schröck-Vietor, Einfluß von Temperatur und Druck auf Kristallfeld und Elektronenterme in EuZn-Nitrat. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. September 1955) . . . . . 451

Hittmair, O., Koppelungsarten in Stripping-Winkelkorrelationen. (Eingegangen am 18. September 1955) . . . . . 465

Ludwig, G., und K. Just, Zur Jordanschen Theorie der Materie-Entstehung. (Eingegangen am 2. November 1955) . . . . . 472

Brodersen, P. H., und S. Mayo, BrF-Banden im Schumann-Gebiet. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 477

Schmutzer, E., Bemerkungen zum einheitlichen Variationsprinzip für die mechanischen, elektrodynamischen und Gravitations-Grundgesetze. (Eingegangen am 26. September 1955) . . . . . 479

Schütt, K., Der Entladungsmechanismus im argongefüllten Proportionalzählrohr. Mit 22 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. September 1955) 489

## Fünftes (Schluß-) Heft

(Abgeschlossen am 10. Januar 1956)

Albert, L., Über den Einfluß diskreter Energieverluste der Elektronen auf die Struktur der Bremsstrahl-Isochromaten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1955) . . . . . 513

Lohmann, A., Die Abbe-Experimente als Meßmethoden für die absolute Lichtphase. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1955) . 533

Bolle, H.-J., Ein lichtstarkes Abbildungsverfahren zur Messung von Differenzen absoluter Lichtphasen und seine Anwendung zur Bestimmung optischer Konstanten des Kaliums im ultravioletten Spektralbereich. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Oktober 1955) . . . . . 538

Seite

Wegener, H., Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. November 1955) . . . . . 548

Franck, J. P., und H. G. Hertz, Messung der kritischen Übersättigung von Dämpfen mit der Diffusionsnebelkammer. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Oktober 1955) . . . . . 559

Rühl, W., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. I. Alkalihalogenide. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 591

Rühl, W., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. II. Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag und Tl. Mit 18 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 605

Parthasarathy, S., and V. Narasimhan, The performance of a quartz oscillator in liquids. Part II. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 17. September 1955) . . . . . 623

Groschwitz, E., Zur Stoßionisation in Silicium und Germanium. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1955) . . . . . 632

Autorenverzeichnis . . . . . 637

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 1—16 (1955).

Aus dem Institut für Struktur der Materie, Universität Marburg.

# Berechnung von Termlagen und Feinstrukturaufspaltung in Mesonatomen*.

Von

S. Flügge und W. Zickendraht.

Mit 6 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 5. August 1955.)*

Durch ein Ritzsches Verfahren werden Termlagen und Feinstruktur für Mesonatome berechnet und einfache Formeln für Veränderungen der Verteilung der Protonen über den Kern angegeben.

## 1. Einleitung.

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß Informationen über die Ladungsverteilung im Innern schwerer Atomkerne aus dem Studium der Terme von Mesonatomen gewonnen werden können. Es handelt sich dabei vor allem um den Einbau eines Myons ($\mu$-Mesons) in das Atom, da der Einbau eines Pions infolge seiner großen Wahrscheinlichkeit für Absorption in den Kern zu komplizierteren Erscheinungen führt. Von besonderem Interesse ist die Lage des $1S$-Terms, für welchen sich infolge der großen Myonmasse ($\mu = 209\, m_e$) ein rund 200mal kleinerer Bahnradius als für $K$-Elektronen ergibt, so daß die $1S$-Bahn für schwere Atome bereits überwiegend innerhalb des Kernes liegt. Für die nächsten angeregten Zustände ($2P$ und $2S$) ist infolge des größeren Bahnradius der Einfluß der endlichen Kernausdehnung viel geringer; dafür ergibt sich dort durch das Studium der Feinstruktur des $2P$-Terms eine neue Informationsquelle: Da das Myon den Spin $\frac{1}{2}\hbar$ hat, erhält man wie für ein Elektron die Aufspaltung in $2P_{\frac{3}{2}}$ und $2P_{\frac{1}{2}}$, und da diese Aufspaltung nicht wie die Absolutwerte der Termlagen durch den quantenmechanischen Mittelwert von $V(r)$, sondern durch den Mittelwert von $\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$ bestimmt ist (im Coulomb-Felde also $1/r^3$ statt $1/r$), tritt der Einfluß kleiner $r$-Werte, also des Kerninneren, bei der Aufspaltung des $2P$-Terms viel stärker in Erscheinung als bei seiner absoluten Lage.

Zur Termberechnung [2], [4], [7] hat man als Grundlage die Schrödinger-Gleichung für die potentielle Energie einer homogenen Ladungs-

* Herrn Professor J. Mattauch zum sechzigsten Geburtstag am 21. November 1955 mit herzlichen Glückwünschen gewidmet.

verteilung im Kerninneren, also für

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2}{2R}\left(\frac{r^2}{R^2} - 3\right) & \text{für } r < R \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{für } r > R \end{cases} \tag{1}$$

zu lösen, wobei $R$ den Kernradius bedeutet. Die Behandlung dieses Problems — Oszillatorpotential für $r < R$, stetig angeschlossenes Coulomb-Feld für $r > R$ — wäre zwar noch mit erheblichem Rechenaufwande streng möglich. Um eine Reihe weiterführender Fragen, z. B. nach Feinstruktur, Abschirmung des Kernfeldes durch die Elektronenhülle, anderen Annahmen über Kernradius und Ladungsverteilung im Kern usw. behandeln zu können, müßte man an diese sehr komplizierten Lösungen Störungsrechnungen anschließen, womit sich der Rechenaufwand ungebührlich steigern müßte. Deshalb ist es zweckmäßig, von vornherein mit einfachen Näherungen für die Eigenfunktionen zu arbeiten, die aus einem Ritzschen Verfahren bestimmt werden und als rationelle Basis für die Weiterrechnung dienen können. Daher wird im folgenden vom Variationsproblem ausgegangen, das bereits unter Einbeziehung der Feinstruktur, also von der Diracschen Theorie her, formuliert wird.

Natürlich ist es auch möglich, für eine große Zahl verschiedener Ladungsverteilungen die Dirac-Gleichung numerisch zu integrieren und auf diese Weise ein größeres Zahlenmaterial zu sammeln, wie dies Hill und Ford [4] kürzlich mit einem elektrischen Computor getan haben. Dies Verfahren hat aber den doppelten Nachteil, nicht klar übersehen zu können, welchen Einfluß Änderungen der Parameter nach sich ziehen, und auch nicht als Ausgangslösung für später auftretende neue Fragen dienen zu können. Deshalb schien uns die hier ausgeführte Näherungsmethode nützlich.

Für die Rechnungen wurden im folgenden Hartree-Einheiten zur Mesonmasse $\mu$ benutzt, also $\mu = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$, $c = 137$ gesetzt. Für den verwendeten Zahlenwert $\mu = 209\, m_e$ führt das zu der Energieeinheit $\mu e^4/\hbar^2 = 5{,}7$ keV und zu der Längeneinheit $\hbar^2/\mu e^2 = 2{,}53 \cdot 10^{-11}$ cm.

## 2. Das Variationsverfahren.

Da das Myon den Spin $\frac{1}{2}\hbar$ hat und da wir Feinstruktureffekte in unsere Rechnungen einschließen wollen, gehen wir von der Dirac-Gleichung aus. Da wir nicht sicher wissen, ob das magnetische Moment des Myons den von der Dirac-Theorie geforderten Wert (in unseren Einheiten $1/2c$) besitzt, oder ob es infolge seiner Kopplung an das Pionfeld eine Abweichung davon zeigt, nehmen wir das Paulische

Zusatzglied zur DIRAC-Gleichung mit, durch welches eine solche Abweichung phänomenologisch berücksichtigt werden kann. Die DIRAC-Gleichung lautet dann

$$\sum_{\nu} \gamma_\nu \left( \frac{\partial}{\partial x_\nu} - \frac{i}{c} A_\nu \right) \psi + c\psi + i \frac{M}{c} \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} \gamma_\mu \gamma_\nu \psi = 0; \tag{2}$$

dabei bedeutet $A_\nu$ die vier Komponenten des Vektorpotentials und $M$ das zusätzliche magnetische Moment:

$$M = \varrho \cdot \frac{1}{2c}, \tag{3}$$

wobei sehr wahrscheinlich $\varrho \ll 1$ ist. Für ein radialsymmetrisches elektrostatisches Feld wird $A_1 = A_2 = A_3 = 0$, $A_4 = iV(r)$. Ferner sind die im PAULI-Term auftretenden Feldkomponenten

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu}.$$

Beim Übergang zur Komponentenschreibweise unter Verwendung der konventionellen Darstellung der $\gamma_\nu$ folgen nach Abseparieren von Zeit und Winkeln für die Radialanteile $f(r)$ und $g(r)$ die Gleichungen

$$\left( \frac{dg}{dr} - \frac{k-1}{r} g - \frac{2M}{c} \mathcal{E}_r g \right) - \frac{1}{c} (2c^2 + E - V) f = 0, \tag{4a}$$

$$\left( \frac{df}{dr} + \frac{k+1}{r} f + \frac{2M}{c} \mathcal{E}_r f \right) + \frac{1}{c} (E - V) g = 0. \tag{4b}$$

Hier bedeutet $E$ die Energie *ohne* Ruhenergie; $V(r)$ ist etwa durch Gl. (1) gegeben, und $\mathcal{E}_r = -\frac{dV}{dr}$ ist die Feldstärke. Die Quantenzahl $k$ kann positiv oder negativ ganzzahlig sein; sie entspricht der unrelativistischen Drehimpulsquantenzahl $l$ gemäß $k(k-1) = l(l+1)$, so daß entweder $k = l+1$ für $l = 0, 1, 2, \ldots$ oder $k = -l$ für $l = 1, 2, \ldots$ gilt. Daher folgt die bekannte Klassifikation:

$$\begin{aligned} &1S \text{ und } 2S: && l = 0, && k = 1 \\ &2P_{\frac{3}{2}}: && l = 1, && k = 2 \\ &2P_{\frac{1}{2}}: && l = 1, && k = -1. \end{aligned}$$

Um aus den Differentialgleichungen das Variationsprinzip herzuleiten, multiplizieren wir (4a) mit $-f$, (4b) mit $g$, addieren und integrieren über den ganzen Raum. Sodann eliminieren wir mit Hilfe von (4a) die Funktion $f$, die im fast unrelativistischen Fall die „kleine" Komponente wird. Nach einigen Umformungen entsteht dann, zunächst

noch völlig streng, die Beziehung

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty dr\, r^2 \frac{h^2}{1+\frac{E-V}{2c^2}} = \int_0^\infty dr\, r^2 g^2 (E-V) \tag{5}$$

mit der Abkürzung

$$h = g' - \frac{k-1}{r} g + \frac{2M}{c} \mathcal{E}_r g .$$

Man überzeugt sich leicht, daß für $c \to \infty$ (unrelativistischer Grenzfall) Gl. (5) bei Auflösung nach $E$ in das SCHRÖDINGERsche Variationsprinzip übergeht:

$$\widetilde{E} = \frac{\int_0^\infty dr \left\{ \frac{1}{2}\left( \chi'^2 + \frac{k(k-1)}{r^2}\chi^2 \right) - V\chi^2 \right\}}{\int_0^\infty dr\, \chi^2} \quad \text{mit} \quad \chi = rg. \tag{6}$$

Hier bedeutet $\widetilde{E}$ den unrelativistischen Näherungswert für die Energie. Bei Berücksichtigung relativistischer Effekte ist Gl. (5) streng nicht mehr nach $E$ auflösbar. Für das vorliegende Problem genügt es jedoch, relativistische Effekte als Korrektur zu berücksichtigen, also

$$\frac{1}{1+\frac{E-V}{2c^2}} \approx 1 - \frac{E-V}{2c^2}$$

zu setzen. Entwickelt man bis zu Gliedern der Ordnung $1/c^2$, so erhält man:

$$E = \widetilde{E} + \frac{\int_0^\infty dr\, (V-\widetilde{E})\left(\chi' - \frac{k}{r}\chi\right)^2}{4c^2 \int_0^\infty dr\, \chi^2} - \frac{\varrho \int_0^\infty dr\, \mathcal{E}_r(r)\left(\chi' - \frac{k}{r}\chi\right)\chi}{c^2 \int_0^\infty dr\, \chi^2} . \tag{7}$$

worin der letzte Bruch vom PAULI-Term herrührt.

Entwickelt man bis zur Ordnung $1/c^4$, so tritt noch der Term hinzu

$$\Delta E^{(4)} = \frac{\int_0^\infty dr\, r^2 h^2 (\widetilde{E}-V)^2}{8c^4 \int_0^\infty dr\, r^2 g^2} , \tag{8}$$

dessen Abschätzung Aufschluß über die Genauigkeit der Näherung geben kann.

Für alle Rechnungen setzen wir im folgenden zunächst $\varrho = 0$ voraus, und behandeln den Einfluß des PAULI-Terms später gesondert.

### 3. Berechnung des Niveaus $2P_{\frac{3}{2}}$.

Die Eigenfunktionen der beiden $2P$-Zustände können qualitativ folgendermaßen beschrieben werden: In der SCHRÖDINGERschen Näherung muß für große $r$ asymptotisch $\chi$ wie $e^{-\frac{Z}{2}r}$ gegen Null gehen, während bei kleinen $r$ Proportionalität zu $r^2$ bestehen muß. Daher liegt der Ansatz nahe

$$\chi = r^2 e^{-\frac{Z}{2}r}(1+\beta r), \tag{9}$$

der diesen beiden Eigenschaften der Lösung genügt und in dem freien Parameter $\beta$ genügend Elastizität besitzt. Hiermit ergibt sich die Energie des $2P_{\frac{3}{2}}$-Zustandes ($k=2$) nach Gln. (1), (6) und (7) für $\varrho=0$ (d.h. ohne PAULI-Term) in der Form

$$E = \frac{a\beta^2+b\beta+c}{d\beta^2+f\beta+g} \tag{10}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
a = &- e^{-ZR}\{(ZR)^6+16(ZR)^5+140(ZR)^4+800(ZR)^3+3000(ZR)^2+\\
&+6720ZR+6720\}+6720-360(ZR)^2+14(ZR)^3\\
&-\frac{Z^2}{4c^2}e^{-ZR}\{0{,}25(ZR)^6+3(ZR)^5+23(ZR)^4+122(ZR)^3+\\
&+438(ZR)^2+960ZR+960\}+\frac{Z^2}{4c^2}\{960-42(ZR)^2\}\\
b = &- Ze^{-ZR}\{2(ZR)^5+26(ZR)^4+176(ZR)^3+720(ZR)^2+1680ZR+\\
&+1680\}+Z\{1680-120(ZR)^2+6(ZR)^3\}\\
&-Z\frac{Z^2}{4c^2}e^{-ZR}\{0{,}5(ZR)^5+5{,}5(ZR)^4+34(ZR)^3+132(ZR)^2+\\
&+300ZR+300\}+Z\frac{Z^2}{4c^2}\{300-18(ZR)^2\}\\
c = &- Z^2e^{-ZR}\{(ZR)^4+10(ZR)^3+48(ZR)^2+120(ZR)+120\}+\\
&+Z^2\{120-120(ZR)^2+(ZR)^3\}\\
&-\frac{Z^2}{4}\cdot\frac{Z^2}{4c^2}e^{-ZR}\{(ZR)^4+10(ZR)^3+48(ZR)^2+120ZR+120\}+\\
&+\frac{Z^2}{4}\cdot\frac{Z^2}{4c^2}\{120-12(ZR)^2\}\\
d = &\left(240+28\frac{Z^2}{4c^2}\right)ZR^3\\
f = &\left(80+12\frac{Z^2}{4c^2}\right)Z^2R^3\\
g = &\left(8+2\frac{Z^2}{4c^2}\right)(ZR)^3.
\end{aligned}$$

Für das Energieminimum folgt aus $dE/d\beta = 0$ der Ritzsche Parameter $\beta$ als Lösung einer quadratischen Gleichung, deren zweite Lösung einem Maximum der Energie entsprechen würde. In Tabelle 1 sind für verschiedene Atomnummern $Z$ numerische Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1. *Parameterwerte für den* $2P_{\frac{3}{2}}$*-Zustand.*

| $Z$ | 50 | 60 | 70 | 82 | 92 |
|---|---|---|---|---|---|
| $R$ | $2{,}326 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}486 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}643 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}81 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}931 \cdot 10^{-2}$ |
| $a$ | $-4{,}07 \cdot 10^{1}$ | $-7{,}53 \cdot 10^{1}$ | $-1{,}66 \cdot 10^{2}$ | $-3{,}212 \cdot 10^{2}$ | $-5{,}144 \cdot 10^{2}$ |
| $b$ | $-7{,}895 \cdot 10^{2}$ | $-2{,}008 \cdot 10^{3}$ | $-4{,}465 \cdot 10^{3}$ | $-1{,}005 \cdot 10^{4}$ | $-1{,}802 \cdot 10^{4}$ |
| $c$ | $-3{,}932 \cdot 10^{3}$ | $-1{,}197 \cdot 10^{4}$ | $-3{,}107 \cdot 10^{4}$ | $-8{,}109 \cdot 10^{4}$ | $-1{,}603 \cdot 10^{5}$ |
| $d$ | $1{,}516 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}224 \cdot 10^{-1}$ | $3{,}124 \cdot 10^{-1}$ | $4{,}412 \cdot 10^{-1}$ | $5{,}631 \cdot 10^{-1}$ |
| $f$ | 2,529 | 4,456 | 7,306 | $1{,}21 \cdot 10^{1}$ | $1{,}722 \cdot 10^{1}$ |
| $g$ | $1{,}269 \cdot 10^{1}$ | $2{,}688 \cdot 10^{1}$ | $5{,}148 \cdot 10^{1}$ | $1{,}0 \cdot 10^{2}$ | $1{,}612 \cdot 10^{2}$ |
| $\beta$ | $4{,}7 \cdot 10^{-1}$ | $8{,}47 \cdot 10^{-1}$ | 2,04 | 5,07 | 8,87 |

Dabei wurde in Gl. (1) für die potentielle Energie des Kernradius

$$R = r_0 \sqrt[3]{A} \tag{11a}$$

($A$ = Atomgewicht) benutzt, wobei

$$r_0 = 1{,}2 \times 10^{-13}\,\text{cm} \tag{11b}$$

entsprechend den Ergebnissen der letzten zwei Jahre an Stelle der bisher gebräuchlichen größeren Kernradien zugrunde gelegt wurde [3].

Die an Hand der Parameterwerte aus Tabelle 1 berechneten Energien sind in der letzten Zeile von Tabelle 2 in üblichen Einheiten (MeV) angegeben. Darüber stehen zum Vergleich in der ersten Reihe die

Tabelle 2. *Energie des* $2P_{\frac{3}{2}}$*-Zustandes* (in MeV).

| $Z$ | 50 | 60 | 70 | 82 | 92 |
|---|---|---|---|---|---|
| $E_D$ . . . | −1,80 | −2,60 | −3,55 | −4,90 | −6,20 |
| $E_{\text{Stör}}$ . . | −1,77 | −2,54 | −3,44 | −4,62 | −5,67 |
| $E_{\text{Var}}$ . . . | −1,77 | −2,54 | −3,44 | −4,63 | −5,72 |

Näherungswerte $E_D$, die sich für $R = 0$ aus der Dirac-Theorie des einfachen Kepler-Problemes ergeben, und in der zweiten Zeile die bei Berücksichtigung der endlichen Kernausdehnung als Störung der potentiellen Energie in erster Näherung erhaltenen unrelativistischen Werte. Dabei wurde die Diracsche Energie bis einschließlich Glieder der Ordnung $1/c^2$ entwickelt; der dabei begangene Fehler erreicht bei Blei ($Z = 82$) 0,05%, liegt also innerhalb der Abrundungsgenauigkeit der angegebenen Zahlenwerte. Man sieht ferner, daß die störungstheoretischen Werte durchweg kleinere Bindung geben als die nach

dem Variationsverfahren bestimmten. Dies liegt daran, daß dort als nullte Näherung die Eigenfunktion $\chi = r^2 e^{-\frac{Z}{2}r}$ des unrelativistischen KEPLER-Problems benutzt wird, die selbst zu der Funktionenklasse (9) für den ungünstigen Parameterwert $\beta = 0$ gehört.

In Fig. 1 sind die Werte von $E/Z^2$ gegen $Z$ aufgetragen. Im unrelativistischen KEPLER-Problem sollte diese Größe unabhängig von $Z$ werden ($E = -\frac{1}{8}Z^2$); die relativistische Korrektur führt zu einem schwachen Anstieg mit $Z$, der durch den Einfluß des endlichen Kernradius überkompensiert wird. Im ganzen sind die notwendigen Korrekturen gegenüber dem unrelativistischen KEPLER-Problem nur gering, was auch deutlich aus einem Vergleich der normierten Eigenfunktionen (Fig. 2) hervorgeht: Die Lösung für das KEPLER-Problem (Kurve 1) liegt mit ihrem Schwerpunkt bereits ziemlich weit außerhalb des Atomkernes; da die verbesserte Eigenfunktion den Schwerpunkt noch etwas weiter nach außen drückt, ist eine Näherung, welche sich an die KEPLER-Funktion als Ausgangslösung anschließt, sicher nicht schlecht.

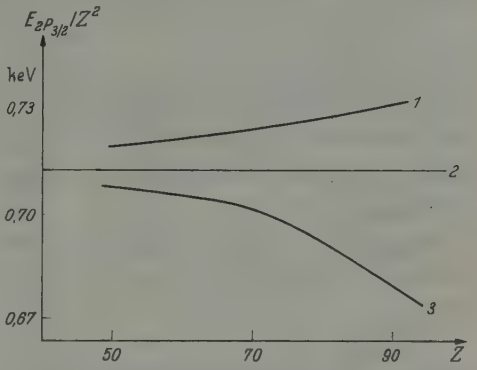



Fig. 1. Lage des $2P_{\frac{3}{2}}$-Terms. Kurve 1: relativistisches, Kurve 2: unrelativistisches KEPLER-Problem (d.h. punktförmiger Kern). Kurve 3: Berücksichtigung des endlichen Kernradius mit Hilfe der Variationsnäherung.

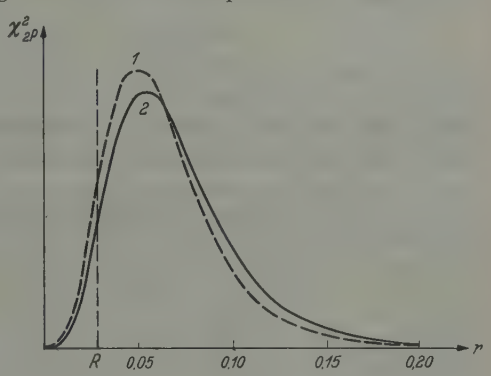



Fig. 2.
Eigenfunktion für den $2P$-Term bei Blei. $R$ Kernradius. Kurve 1: KEPLER-Funktion, Kurve 2: Variationsnäherung.

### 4. Feinstruktur des $2P$-Terms.

Wenn man Gl. (7) für die Terme $2P_{\frac{3}{2}}$ ($k = +2$) und $2P_{\frac{1}{2}}$ ($k = -1$) aufschreibt, so findet man für die Differenz der beiden Energiewerte, gleiche Eigenfunktion $\chi$ für beide vorausgesetzt, die stark vereinfachte Formel (für $\varrho = 0$):

$$D = E_{2P_{\frac{3}{2}}} - E_{2P_{\frac{1}{2}}} = \frac{\int_0^\infty (V - \tilde{E}) \left( \frac{3}{r^2}\chi^2 - \frac{6}{r}\chi\chi' \right) dr}{4c^2 \int_0^\infty \chi^2 \, dr}$$

oder, bei Umformung durch partielle Integration:

$$D = \frac{3\int_0^\infty \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\chi^2\,dr}{4c^2\int_0^\infty \chi^2\,dr}. \tag{12}$$

Dies ist die bekannte Aussage, daß die Feinstrukturaufspaltung durch den quantenmechanischen Mittelwert von $\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$ gegeben ist, also gegen Änderungen des Potentialfeldes bei kleinen $r$ viel empfindlicher als die Termlagen selbst ist.

Legt man zur Berechnung von $D$ wieder den Funktionstypus Gl. (10) zugrunde, so kann man formal schreiben

$$D = \frac{1}{4c^2}\cdot\frac{Z}{R^3}\cdot\frac{a\beta^2+b\beta+c}{d\beta^2+f\beta+g},$$

worin jetzt die sechs Konstanten bedeuten:

$$a = -e^{-ZR}\{3(ZR)^5+24(ZR)^4+114(ZR)^3+360(ZR)^2+720ZR+ \\ +720\}+720$$

$$b = Z\{-e^{-ZR}[6(ZR)^4+36(ZR)^3+120(ZR)^2+240ZR+240]+240\}$$

$$c = Z^2\{-e^{-ZR}[3(ZR)^3+12(ZR)^2+24ZR+24]+24\}$$

$$d = 240$$

$$f = 80\cdot Z$$

$$g = 8\cdot Z^2.$$

Setzt man den in § 3 für die $2P$-Zustände bestimmten Parameterwert von $\beta$ ein, so ergeben sich die Zahlenwerte der Tabelle 3 für $a$, $b$ und $c$.

Tabelle 3. *Parameterwerte für die Aufspaltung des $2P$-Zustandes.*

| $Z$ | 50 | 60 | 70 | 82 | 92 |
|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 9,3 | 19,4 | 35,7 | 65,46 | 98,8 |
| $b$ | $3 \cdot 10^2$ | $7{,}08 \cdot 10^2$ | $1{,}47 \cdot 10^3$ | $2{,}98 \cdot 10^3$ | $4{,}81 \cdot 10^3$ |
| $c$ | $3{,}07 \cdot 10^3$ | $8{,}28 \cdot 10^3$ | $1{,}86 \cdot 10^4$ | $4{,}07 \cdot 10^4$ | $6{,}76 \cdot 10^4$ |

Die Ergebnisse für die Feinstrukturaufspaltung bei verschiedenen Werten von $Z$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Aufspaltung des $2P$-Zustandes* (in keV).

| $Z$ | 50 | 60 | 70 | 82 | 92 |
|---|---|---|---|---|---|
| $D_S$ . . . | 59 | 123 | 228 | 429 | 680 |
| $D_{St}$ . . . | 45 | 85 | 137 | 212 | 283 |
| $D$ . . . . | 44 | 80 | 121 | 173 | 218 |

Die letzte Zeile enthält wieder die mit der „besten" Eigenfunktion des Variationsverfahrens erhaltenen Zahlenwerte in keV, während in der ersten Zeile zum Vergleich die aus der SOMMERFELDschen Feinstrukturformel bei Entwicklung bis $1/c^2$ erhaltenen Zahlenwerte $\left(D_S = \frac{Z^4}{32c^2}\right)$, und in der zweiten Zeile die durch Störungsrechnung unter Verwendung der unrelativistischen KEPLER-Lösung als nullter Näherung (d.h. für $\beta = 0$) berechneten Werte angegeben sind. Wie man sieht, sind bei $Z = 50$ die Unterschiede der verschiedenen Methoden noch nicht sehr bedeutend, während sie bei höheren $Z$-Werten sehr beachtlich anwachsen. Hier zeigt sich auch ein deutliches Versagen der Störungsmethode, die an Genauigkeit merklich hinter dem Variationsverfahren zurückbleibt. Fig. 3 gibt diese Situation anschaulich wieder.

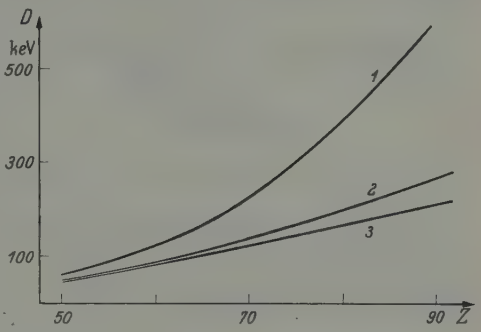



Fig. 3. Aufspaltung des $2P$-Terms. Kurve 1: nach der SOMMERFELDschen Feinstrukturformel. Kurve 2: Berücksichtigung der endlichen Kernausdehnung durch Störungsrechnung. Kurve 3: Desgleichen nach dem Variationsverfahren.

## 5. Berechnung des $1S$-Niveaus.

Während im $2P$-Zustand das Myon nur ziemlich wenig ins Kerninnere eindringt, so daß eine vom KEPLER-Problem ausgehende Näherung von Anfang an sinnvoll erscheint, wird man für den $1S$-Zustand erwarten, daß eine Näherung von der Oszillatorseite her zum mindesten für die schwersten Kerne zu besseren Resultaten führt. Die Rechnungen, welche bei Auslassung des PAULI-Terms ($\varrho = 0$) von dem Ausdruck

$$E_{1S} = \frac{\int_0^\infty dr \left\{ V\chi^2 + \frac{1}{2}\chi'^2 + \frac{1}{4c^2} V\left(\chi' - \frac{\chi}{r}\right)^2 \right\}}{\int_0^\infty dr \left\{ \chi^2 + \frac{1}{4c^2}\chi'^2 \right\}} \tag{13}$$

ausgehen, wurden daher mit zwei verschiedenen Ansätzen für $\chi(r)$ ausgeführt:

a) Oszillatornäherung. Die Funktionen

$$\chi = r\, e^{-\frac{\lambda}{2} r^2} (1 + \gamma r^2) \tag{14}$$

mit

$$\lambda = \sqrt{\frac{Z}{R^3}}$$

enthalten für den speziellen Wert $\gamma = 0$ des RITZschen Parameters $\gamma$ die Lösung für den Grundzustand des harmonischen Oszillators.

b) KEPLER-Näherung. In analoger Weise enthalten die Funktionen

$$\chi = r e^{-Zr}(1 + \delta r) \qquad (15)$$

für $\delta = 0$ die Lösung im Grundzustand des KEPLER-Problems.

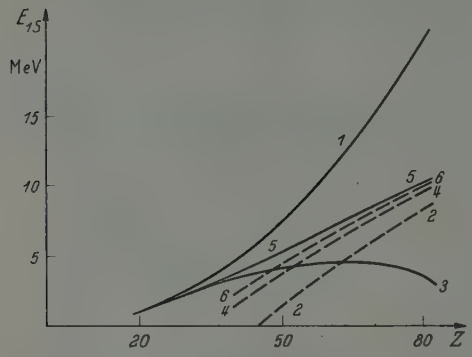



Fig. 4. Lage des $1S$-Terms. Ausgezogene Kurven sind Annäherungen vom KEPLER-Problem her (*1* BALMER-Formel, *3* Störungsrechnung, *5* Variationsnäherung), gestrichelte Kurven vom Oszillatorpotential her (*2* harmonischer Oszillator, *4* Störungsrechnung, *6* Variationsnäherung).

Die KEPLER-Näherung gibt offenbar das Verhalten für $r > R$ ungefähr richtig wieder, während die Oszillatornäherung dort grob falsch wird. Da andererseits der RITZsche Parameter beiden Ansätzen die nötige Elastizität gibt, um im Kerninnern eine vernünftige Annäherung des richtigen Verlaufs zu erzwingen, so bewährt sich die KEPLER-Näherung selbst in der Gegend um $Z = 90$ herum und führt zu größeren Bindungsenergien als die Oszillatornäherung. In Fig. 4 ist dieser Sachverhalt wiedergegeben: Die auf der KEPLER-Näherung aufgebauten Kurven 1, 3, 5 laufen bei kleinen $Z$ zusammen, da dort der Einfluß der endlichen Kernausdehnung allmählich verschwindet. Daß man diesen Einfluß andererseits bei großen $Z$ nicht als kleine Störung behandeln kann, zeigt das Verhalten der Kurve 3. Eben aus diesem Verhalten schlossen schon FLÜGGE und ADLER [2], daß ein auf Oszillatorbasis entwickeltes Störungsverfahren (Kurve 4) bei schweren Kernen eine brauchbarere Näherung sein müsse, während der ungestörte Oszillator (d.h. unendlich großer Kern) schon in der Gegend von $Z = 40$ überhaupt keine Bindung mehr ergibt (Kurve 2). Wie man sieht, ist die aus dem Variationsverfahren a) gewonnene Kurve 6 noch etwas besser als Kurve 4, wird aber von der aus dem Variationsverfahren b) gewonnenen noch bei $Z = 90$ deutlich übertroffen, die ihrerseits auch

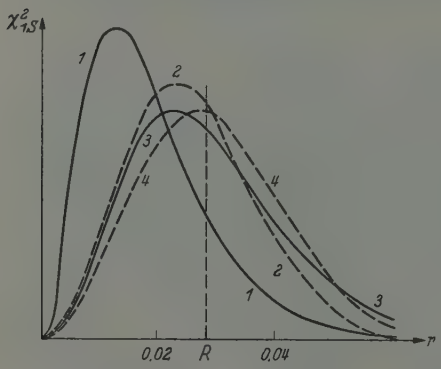



Fig. 5. Eigenfunktion für den $1S$-Term bei Blei. $R$ Kernradius. Ausgezogene Kurven sind Annäherungen vom KEPLER-Problem her (*1* Wasserstoffeigenfunktion, *3* Variationsnäherung), gestrichelte Kurven vom Oszillatorpotential her (*2* harmonischer Oszillator, *4* Variationsnäherung).

nach kleineren $Z$ hin überall brauchbar bleibt, da sie für kleine $Z$ in den richtigen Grenzwert übergeht.

Das gleiche Bild zeigen die in Fig. 5 wiedergegebenen Näherungen für die normierte Eigenfunktion bei Blei: Die Lösung des KEPLER-Problems (Kurve 1) hat ihren Schwerpunkt bei viel zu kleinen $r$-Werten. Dieser Fehler kann durch geeignete Wahl des Parameters $\delta$ bei Kurve 3 aber völlig beseitigt werden. Dabei hat Kurve 3 vor den beiden Oszillatorkurven (Kurve 2 für $\gamma = 0$, Kurve 4 für optimales $\gamma$) den Vorteil, das Verhalten für $r > R$ ungefähr richtig wiederzugeben.

Im folgenden sind daher nur für die KEPLER-Näherung die Energieausdrücke explizite zusammengestellt: Beim Einsetzen von (15) in (13) entsteht ein Ausdruck der Form

$$E = \frac{A\delta^2 + B\delta + C}{D\delta^2 + E\delta + F}$$

mit den Abkürzungen

$$A = -[2(ZR)^4 + 10(ZR)^3 + 24(ZR)^2 + 30ZR + 15]\, e^{-2ZR} + \\ + 15 - 6(ZR)^2 + \tfrac{2}{3}(ZR)^3 \\ + \frac{Z^2}{4c^2}\{-[2(ZR)^4 + 6(ZR)^3 + 12(ZR)^2 + 14ZR + 7]\, e^{-2ZR} + 7 - 2(ZR)^2\}$$

$$B = Z\{-[4(ZR)^3 + 14(ZR)^2 + 20ZR + 10]\, e^{-2ZR} + 10 - 6(ZR)^2 + \tfrac{2}{3}(ZR)^3\} \\ + \frac{Z^2}{4c^2} \cdot Z \cdot \{-[4(ZR)^3 + 10(ZR)^2 + 12ZR + 6]\, e^{-2ZR} + 6 - 2(ZR)^2\}$$

$$C = Z^2\{-[2(ZR)^2 + 4ZR + 2]\, e^{-2ZR} + 2 - 2(ZR)^2 + \tfrac{2}{3}(ZR)^3\} \\ + \frac{Z^2}{4c^2} \cdot Z^2 \cdot \{-[2(ZR)^2 + 4ZR + 2]\, e^{-2ZR} + 2 - 2(ZR)^2\}$$

$$D = \left[4 + \frac{4}{3}\frac{Z^2}{4c^2}\right] ZR^3$$

$$E = \left[4 + \frac{4}{3}\frac{Z^2}{4c^2}\right] Z^2R^3$$

$$F = \left[\frac{4}{3} + \frac{4}{3}\frac{Z^2}{4c^2}\right] (ZR)^3.$$

In Tabelle 5 sind diese Größen numerisch für den Kernradius von Gl. (11) angegeben und in der letzten Zeile die optimalen Werte des RITZschen Parameters $\delta$ hinzugefügt.

Tabelle 5. *Parameterwerte für den 1 S-Zustand.*

| $Z$ | 20 | 30 | 40 | 50 | 82 |
|---|---|---|---|---|---|
| $R$ | $1{,}67 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}93 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}13 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}33 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}81 \cdot 10^{-2}$ |
| $A$ | $-4{,}91 \cdot 10^{-2}$ | $-2{,}59 \cdot 10^{-1}$ | $-8{,}21 \cdot 10^{-1}$ | $-2{,}03$ | $-1{,}31 \cdot 10^{1}$ |
| $B$ | $-1{,}47$ | $-1{,}14 \cdot 10^{1}$ | $-4{,}69 \cdot 10^{1}$ | $-1{,}4 \cdot 10^{2}$ | $-1{,}31 \cdot 10^{3}$ |
| $C$ | $-9{,}328$ | $-9{,}915 \cdot 10^{1}$ | $-4{,}86 \cdot 10^{2}$ | $-1{,}561 \cdot 10^{3}$ | $-9{,}892 \cdot 10^{3}$ |
| $D$ | $3{,}73 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}66 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}56 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}54 \cdot 10^{-3}$ | $7{,}49 \cdot 10^{-3}$ |
| $E$ | $7{,}46 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ | $6{,}25 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}27 \cdot 10^{-1}$ | $6{,}15 \cdot 10^{-1}$ |
| $F$ | $4{,}99 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}62 \cdot 10^{-1}$ | $8{,}46 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}77$ | $1{,}777 \cdot 10^{1}$ |
| $\delta$ | $1{,}64$ | $6{,}96$ | $1{,}78 \cdot 10^{1}$ | $3{,}75 \cdot 10^{1}$ | $2{,}22 \cdot 10^{2}$ |

Schließlich seien noch in Tabelle 6 für einige Werte von $Z$ die Bindungsenergien quantitativ angegeben.

Tabelle 6. *Energie des 1 S-Zustandes* (in MeV).

| Methode | $Z = 40$ | $Z = 50$ | $Z = 82$ | entspricht in Fig. 4 |
|---|---|---|---|---|
| KEPLER . . . . . | $-4{,}65$ | $-7{,}35$ | $-20{,}9$ | Kurve 1 |
| KEPLER + Störung . . . | $-3{,}3$ | $-4{,}1$ | $-3{,}2$ | Kurve 3 |
| KEPLER + Variation . . . | **$-3{,}67$** | **$-5{,}24$** | **$-10{,}32$** | Kurve 5 |
| Oszillator . . . . . | 0 | $-1{,}3$ | $-8{,}5$ | Kurve 2 |
| Oszillator + Störung . . . | $-1{,}38$ | $-3{,}56$ | $-9{,}83$ | Kurve 4 |
| Oszillator + Variation . . | $-2{,}24$ | $-4{,}36$ | $-10{,}17$ | Kurve 6 |

Die auf Gl. (13) aufgebaute Näherung enthält noch Fehler der Größenordnung $1/c^4$. Wir haben gesehen, daß diese Fehler für den $2P$-Zustand bei Blei nur 0,05% betrugen. Prüft man ihre Größenordnung an Hand der SOMMERFELDschen Feinstrukturformel für den $1S$-Zustand nach, so erhält man 1,88% Fehler. Daher ist eine Korrektur für genauere Bestimmungen zweckmäßig; man hat zur Energie einen Term

$$\Delta E_{1S}^{(4)} = \frac{\int_0^\infty dr \left(\chi' - \frac{\chi}{r}\right)^2 (E_0^2 - 2E_0 V + V^2)}{8c^4 \int_0^\infty dr\, \chi^2} \tag{16}$$

hinzuzufügen. Dies bedingt für Blei eine Korrektur um 50 keV, so daß sich die Bindungsenergie von 10,32 MeV auf 10,37 MeV erhöht.

## 6. Änderung der Termlagen bei Änderung der Ladungsverteilung des Kernes.

Die Ausgangsgleichungen von § 2 würden natürlich ohne weiteres die Verwendung anderer Potentialfelder $V(r)$ an Stelle von Gl. (1) gestatten. Auch können die in den §§ 3 bis 5 angegebenen ausintegrierten Ausdrücke für die Energiewerte als Grundlage für die Berechnung mit anderen Kernradien dienen.

Um den damit verbundenen Rechenaufwand zu vermeiden und sich jederzeit über den Einfluß anderer Werte des Kernradius und eventuell abweichender Dichte der Kernprotonen orientieren zu können, schien uns wünschenswert, einfache Formeln in der Hand zu haben. Wir haben deshalb für zwei uns typisch erscheinende Veränderungen der Funktion $V(r)$ um Beträge $\delta V(r)$ die Änderung der Energie nach der einfachen Störungsformel

$$\delta E = \frac{\int_0^\infty dr\, \chi^2\, \delta V(r)}{\int_0^\infty dr\, \chi^2} \tag{17}$$

ausgerechnet. Diese Veränderungen sind:

*a) Änderung des Kernradius* $R$ um $-\delta R$, so daß $\delta R \ll R$ ist. Dann ergibt sich (vgl. Fig. 6a)

$$\delta V(r) = \begin{cases} -\frac{3}{2}\frac{Z}{R}\frac{\delta R}{R}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right) & \text{für} \quad 0 < r < R-\delta R \\ -\frac{3}{2}\frac{Z}{r}\left(1-\frac{r}{R}\right)^2 & \text{für} \quad R-\delta R < r < R \\ 0 & \text{für} \quad r > R. \end{cases}$$

Dabei ist der erste dieser Ausdrücke in $\delta R/R$ bereits linearisiert. Berechnet man $\delta E$ aus Gl. (17), so trägt das Integrationsintervall

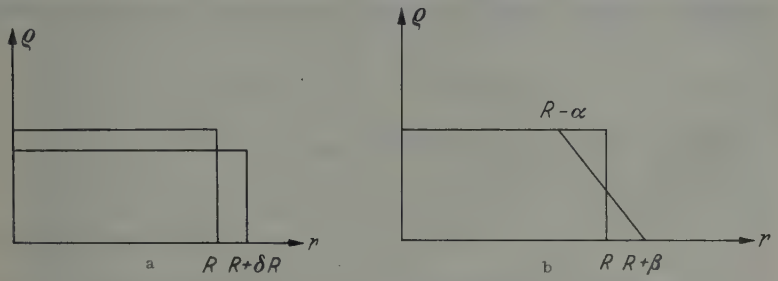



Fig. 6a u. b. Einfache Änderungen des benutzten Kernmodells: a Änderung des Kernradius $R$ um $\delta R$, b Abschrägung der Ladungsdichte an der Kernoberfläche in einer Schicht der Dicke $\alpha + \beta$.

$0 < r < R - \delta R$ einen linearen Term bei. Insgesamt ergibt sich bis auf Glieder der Ordnung $(\delta R/R)^3$:

$$\delta E = -\frac{3}{2}\frac{Z}{R}\frac{\delta R}{R}\int_0^R dr\,\chi^2\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)\Big/\int_0^\infty dr\,\chi^2. \tag{18}$$

In der gleichen Weise findet man für die Änderung der Aufspaltung des $2P$-Terms:

$$\delta D = \frac{9}{4c^2}\frac{Z}{R^3}\frac{\delta R}{R}\frac{\int_0^R dr\,\chi^2}{\int_0^\infty dr\,\chi^2}. \tag{19}$$

Numerisch findet man nach Gl. (18) und (19) für Blei:

$$\delta E_{1S} = -6{,}7\ \text{MeV}\cdot\frac{\delta R}{R}$$

$$\delta E_{2P} = -0{,}4\ \text{MeV}\cdot\frac{\delta R}{R}$$

$$\delta D = 0{,}23\ \text{MeV}\cdot\frac{\delta R}{R}.$$

Geht man von einer Radiuskonstante $r_0 = 1{,}2$ zu $r_0 = 1{,}1$ ($\times 10^{-13}$ cm) über, was etwa der heutigen Unsicherheit in der Kenntnis der Kernradien

entspricht, so erhält man $E_{1S} = -10{,}92\,\text{MeV}$; $E_{2P_{\frac{3}{2}}} = -4{,}66\,\text{MeV}$, $D = 192\,\text{keV}$ und $E_{2P_{\frac{3}{2}}} - E_{1S} = 6{,}26\,\text{MeV}$. Den experimentellen Wert [1] von 6 MeV für die letzte Differenz erhält man etwa für $r_0 = 1{,}15 \times 10^{-13}$ cm.

*b) Stetiger Abfall der Ladungsdichte am Kernrand.* Die bisher benutzte Annahme konstanter Ladungsdichte für $r < R$ und unstetigen Abfalls auf Null bei $r = R$ ist natürlich eine ziemlich rohe Näherung für die wahren Verhältnisse. Fig. 6b zeigt eine bessere Näherung durch „Abschrägen" der Dichteverteilung zwischen $R - \alpha$ und $R + \beta$, wobei $\alpha, \beta \ll R$ so gewählt werden, daß die Dichte im Innern sich nicht ändert, d.h.

$$\beta = \alpha\left(1 - \frac{2}{3}\frac{\alpha}{R}\cdots\right).$$

Es ergibt sich dann die Energieänderung

$$\delta E = \frac{1}{2}\frac{Z}{R}\frac{\alpha^2}{R^2}\,\frac{\int_0^R dr\,\chi^2}{\int_0^\infty dr\,\chi^2} \tag{20}$$

und die Änderung der Aufspaltung des $2P$-Terms:

$$\delta D = -\frac{3}{8c^2}\frac{Z}{R^2}\chi(R)^2\frac{\alpha^2}{R^2}\int_0^\infty dr\,\chi^2. \tag{21}$$

Die Änderungen sind also von zweiter Ordnung klein in $\alpha/R$. Setzt man versuchsweise für Blei numerisch $\alpha = 1 \times 10^{-13}$ cm (die Dicke der ganzen Oberflächenschicht ist $2\alpha$), so ergibt sich $\delta E_{1S} = 90\,\text{keV}$, $\delta E_{2P} = 10\,\text{keV}$ und $\delta D = 2{,}5\,\text{keV}$. Diese Änderungen sind rund zehnmal kleiner als solche, die durch Änderungen des Kernradius um $\delta R = 1 \times 10^{-13}$ cm hervorgerufen würden.

Diese Ergebnisse geben ein anschauliches Bild von den Grenzen, innerhalb welcher die aus vereinfachten Kernmodellen abgeleiteten Schlüsse zutreffen.

## 7. Sonstige Korrekturen.

*a) Masse des Myons.* Der hier benutzte Wert von $\mu/m_e = 209$ scheint zwar keine großen Änderungen mehr erfahren zu können [5]. Um einerseits künftige Präzisionswerte darstellen zu können, andererseits den Vergleich mit Literaturangaben, die für andere Werte der Masse berechnet wurden, vornehmen zu können (Hill und Ford [4] benutzen z.B. $\mu/m_e = 207$), ist es zweckmäßig einfache Formeln für

kleine Änderungen $\Delta\mu/\mu$ zu besitzen. Für Blei ergibt sich

$$\Delta E_{1S} = -3{,}2\,\frac{\Delta\mu}{\mu}\,\text{MeV}$$

$$\Delta E_{2P_{\frac{3}{2}}} = -4{,}3\,\frac{\Delta\mu}{\mu}\,\text{MeV}$$

$$\Delta(E_{2P_{\frac{3}{2}}} - E_{1S}) = -1{,}0\,\frac{\Delta\mu}{\mu}\,\text{MeV}$$

$$\Delta D = -50\,\frac{\Delta\mu}{\mu}\,\text{keV}.$$

Hill und Ford [4] erhalten mit $\mu/m_e = 207$ für konstante Ladungsdichte im Kerninnern und $r_0 = 1{,}2\times10^{-13}$ cm

$$E_{1S} = -10{,}487\,\text{MeV};\quad E_{2P_{\frac{3}{2}}} = -4{,}610\,\text{MeV};\quad D = 180\,\text{keV}.$$

Rechnet man ihre Werte auf $\mu/m_e = 209$ um, so wird

$$E_{1S} = -10{,}508\,\text{MeV};\quad E_{2P_{\frac{3}{2}}} = -4{,}652\,\text{MeV};\quad D = 175\,\text{keV},$$

während unsere Näherung

$$E_{1S} = -10{,}37\,\text{MeV};\quad E_{2P_{\frac{3}{2}}} = -4{,}63\,\text{MeV};\quad D = 173\,\text{keV}$$

ergibt. Dieser Vergleich zeigt ungefähr die Genauigkeit unseres Näherungsverfahrens an.

*b) Der* Pauli-*Term.* Ein zusätzliches magnetisches Moment hat vor allem Einfluß auf die Aufspaltung des $2P$-Terms. Eine einfache Rechnung an Hand der Formeln von § 2 liefert

$$\Delta D = -4\varrho\, D_{\varrho=0}.$$

Da die experimentelle Kenntnis [1] von $D$ heute noch mit rund $\pm 10\%$ Fehler behaftet ist, innerhalb dieser Grenzen aber Übereinstimmung mit dem für $\varrho = 0$ berechneten Wert der Aufspaltung besteht, kann bisher nur geschlossen werden, daß ein eventuelles Zusatzmoment nicht größer als einige Prozent des Diracschen Wertes sein kann.

*c) Abschirmung durch die Elektronenhülle.* Da sich die Elektronenhülle weit außerhalb der Bahn des Myons befindet, wird die Kernladung nur in sehr geringem Maße dadurch abgeschirmt. Um eine Vorstellung von der Größenordnung dieser Abschirmung zu erhalten, approximieren wir die Elektronenhülle durch das Thomas-Fermi-Feld und benutzen dafür das einfache Näherungspotential nach Rozental [6]:

$$V(r) = -\frac{Z}{r}\{A\,e^{-\alpha r} + B\,e^{-\beta r}\}$$

mit $A = 0{,}7345$; $B = 0{,}2655$; $\alpha = 0{,}635\, Z^{\frac{1}{3}}/m_e$; $\beta = 3{,}83\, Z^{\frac{1}{3}}/m_e$ in unseren Einheiten ($m_e = 1/209$). Dann ändert sich die Energie aller Terme infolge der Abschirmung um

$$\Delta E = \int d\tau\, \psi^2 \left( V(r) + \frac{Z}{r} \right).$$

Da die Mesonfunktion $\psi$ nur in solchen Gebieten merkliche Werte annimmt, in denen noch $\alpha r \ll 1$ und $\beta r \ll 1$ gilt, ergibt sich zunächst im Integranden

$$A\, e^{-\alpha r} + B\, e^{-\beta r} = 1 - (\alpha A + \beta B)\, r,$$

und daraus

$$\Delta E \approx Z (\alpha A + \beta B),$$

unabhängig vom Zustande des Myons. Dieser Wert wird für Blei numerisch 14 keV; die Lage der Röntgenlinien wird dadurch aber nicht beeinflußt, da dieser Betrag eine *gemeinsame* Verschiebung sämtlicher tieferen Terme darstellt.

## Literatur.

[1] Fitch, V. L., and J. Rainwater: Phys. Rev. **92**, 789 (1953). — [2] Flügge, S., u. F. T. Adler: Naturwiss. **40**, 601 (1953). — [3] Flügge, S.: Vortr. auf der Tagung der Dtsch. Physikal. Ges. in Hamburg, Sept. 1954 (im Druck). — [4] Hill, D. L., and K. W. Ford: Phys. Rev. **94**, 1617 (1954). — [5] Koslov, S., V. L. Fitch and J. Rainwater: Phys. Rev. **95**, 291 (1954). — [6] Rozental, S.: Z. Physik **98**, 742 (1936). — [7] Wheeler, J. A.: Rev. Mod. Phys. **21**, 133 (1949).

Professor Dr. S. Flügge, Marburg a. d. Lahn,
Institut für Struktur der Materie.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 17—30 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

# Kernstreuung schwach relativistischer Myonen.

Von

H. Marschall* und G. Meyer*.

Mit 8 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 12. August 1955.)*

Für Myonen beiderlei Vorzeichens wird die Streuverteilung bei Quecksilberkernen im Energiebereich von etwa 30 MeV angegeben. Die Berechnung geschieht mit Hilfe eines auf die Dirac-Gleichungen zugeschnittenen WKB-Verfahrens, wobei dessen Anwendbarkeit jedoch nicht auf den hier interessierenden schwach relativistischen Energiebereich beschränkt ist. Die für die beiden Kernradien $1{,}2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ cm und $1{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ cm gefundenen Ergebnisse lassen es sinnvoll erscheinen die zum Problem der Größe des Kernradius ausgeführten Experimente durch Streuversuche mit Myonen zu ergänzen, falls es möglich wird in dem genannten Energiebereich mit ausreichender Teilchenstromdichte und Energiehomogenität zu experimentieren.

## 1. Einleitung.

Seit einiger Zeit ist das Problem der Größe des Kernradius wieder in den Vordergrund des physikalischen Interesses gerückt. Es ist erwiesen, daß der Radius schwerer Kerne — sofern wir den Kernradius mit Hilfe der Halbwertsbreite der Protonendichte definieren — sicher etwa 15% unter dem früher angenommenen Wert liegt. Das zur Zeit wohl zuverlässigste Datum für die genannte Abweichung sind die beim $2P-1S$-Übergang von einem Mesonatom emittierten Röntgenstrahlen. Überdies liefern die Streuexperimente mit Elektronen mittlerer Energien (einige 10 MeV) wichtige Informationen über die Protonenverteilung im Kern. Im Zusammenhang mit weiteren Erscheinungen, welche ebenfalls von der Protonenverteilung abhängen, scheint es möglich durch theoretische Analyse aller experimentellen Ergebnisse, Aussagen über die radiale Abhängigkeit der Protonenverteilung, sowie über ihre Halbwertsbreite zu machen[1].

Falls es gelingt, Myonen hinreichender Teilchenstromdichte und hinreichend homogener Energie in dem Bereich von etwa 30 MeV herzustellen, scheint es aussichtsreich, die auf die Bestimmung der Protonenverteilung abzielenden Untersuchungen durch die Streuexperimente von Myonen an Atomkernen zu ergänzen. Insbesondere dürfte die Streuverteilung positiv geladener Myonen, deren Energie nicht zu weit über dem im Kernmittelpunkt vorhandenen Potentialmaximum liegt (bei

* Zur Zeit Physikalisches Institut der Universität Bonn.

[1] Hill, D. L., u. W. K. Ford: Phys. Rev. **94**, 1617, 1630 (1954).

Annahme einer homogenen Dichteverteilung der Protonen, beträgt das Potentialmaximum für den Quecksilberkern etwa 20 bis 25 MeV), gegenüber einer Abänderung der Ladungsverteilung sehr empfindlich sein. In einer früheren Arbeit wurde deshalb die Streuverteilung von Myonen beiderlei Vorzeichens an Bleikernen für die beiden Extremfälle des homogen und oberflächengeladenen Kerns berechnet, um Aussagen über die Empfindlichkeit der Streuverteilung gegenüber Abänderungen der Ladungsverteilung zu erhalten[2]. Da diese Rechnungen zur Orientierung mit der nichtrelativistischen Schrödinger-Theorie durchgeführt waren und die Streuverteilung im Bereich von 30 MeV durch relativistische Effekte bereits merklich modifiziert werden kann, sind die Rechnungen hier auf der Grundlage der Dirac-Theorie nochmals wiederholt. Die theoretische Aufgabe ist dann die Ausarbeitung eines Verfahrens zur numerischen Behandlung der Dirac-Gleichungen für ein im Kerninnern abgeändertes Coulomb-Feld. Das benutzte Wentzel-Kramers-Brillouin-Verfahren gestattet eine einfache Berechnung der Wellenfunktionen sowie die graphische Bestimmung der für die Streuanomalie benötigten Phasen ohne großen Rechenaufwand. Da das Rechenverfahren seinen Ausgang von den exakten Dirac-Gleichungen nimmt, ist seine Verwendbarkeit nicht auf den hier interessierenden, schwach relativistischen Bereich beschränkt.

## 2. Die Grundlagen der Rechnung.

Die Wechselwirkung der $\mu$-Mesonen mit dem Atomkern beschreiben wir durch das in Fig. 1 dargestellte Potential, welches wegen der Voraussetzung des *homogen* geladenen Kerns im Kerninnern $r < R$ aus dem Parabelpotential und im Außenbereich $r > R$ aus dem am Kernrand $r = R$ mit stetiger Tangente angeschlossenen Coulomb-Potential besteht[3]. Mithin gilt:

$$V_p(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) & \text{für} \quad r \leq R \\ \frac{Ze^2}{r} & \text{für} \quad r \geq R. \end{array} \right\} \tag{1}$$

Für die *positiv* geladenen Mesonen ($\mu^+$-Mesonen) ist $Ze > 0$, für die *negativ* geladenen Mesonen ($\mu^-$-Mesonen) $Ze < 0$ zu setzen. Das mathematische Problem besteht damit in der Lösung der radialen Dirac-Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dg_n}{dr} - \frac{n}{r} g_n + \frac{i\hbar}{c} (E - V + mc^2) f_n = 0 \\ \frac{df_n}{dr} + \frac{n}{r} f_n + \frac{i\hbar}{c} (E - V - mc^2) g_n = 0 \end{array} \right\} \quad \text{mit} \quad n = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{2}$$

[2] Marschall, H.: Z. Physik **138**, 93 (1954).

[3] Wegen der dieser Beschreibung zugrunde liegenden Voraussetzungen vgl. Marschall, H.: Z. Physik **138**, 93 (1954).

für das Potential $V_p(r)$. Ein viel benutztes Rechenverfahren besteht darin, die Gln. (2) im Bereich $r < R$ durch einen Potenzreihenansatz zu lösen und die Potenzreihen im Punkt $r = R$ mit stetiger Ableitung an die *allgemeinen* COULOMB-Lösungen anzuschließen. Aus der asymptotischen Darstellung der so gewonnenen Lösung entnimmt man dann die die Streuanomalie bestimmenden Phasen[4]. Das Verfahren scheitert jedoch im allgemeinen an der schlechten Konvergenz der in den COULOMB-Lösungen enthaltenen konfluenten Reihen für das Argument $kR$. Da dieser Nachteil im vorliegenden Fall wegen $kR \approx 3$ sicher vorhanden ist, werden die Gln. (2) mit Hilfe der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Näherung (WKB-Näherung) gelöst. Wir erhalten eine für die Anwendung dieser Methode geeignete Ausgangsgleichung durch Umschreiben des Gleichungssystems (2):

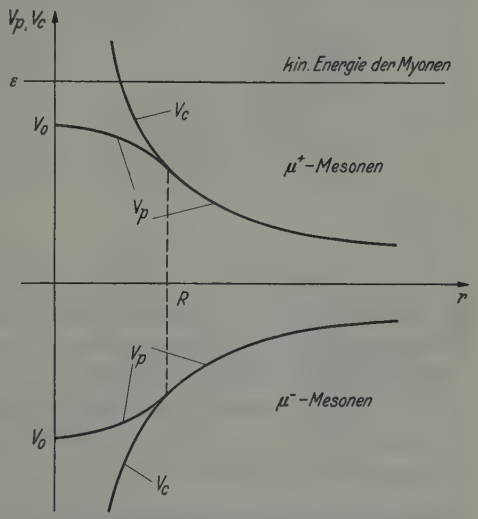



Fig. 1. Das Wechselwirkungspotential der Myonen mit dem Atomkern. Die kinetische Energie $\varepsilon$ liegt über dem Potentialmaximum $V_0$.

$$\left.\begin{aligned} g'' - \frac{\gamma'}{1+\gamma} g' + \left[\frac{\gamma(\gamma+1)}{(\lambda k)^2} + \frac{\gamma'}{1+\gamma}\frac{n}{x} - \frac{n(n-1)}{x^2}\right] g = 0 \\ g' - \frac{n}{x} g + \frac{i}{\lambda k}(1+\gamma) f = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Striche bezeichnen Differentiationen nach $x = kr$ und die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}(1+\gamma_0), \qquad \varepsilon = E - mc^2, \qquad \gamma_0 = \frac{\varepsilon}{2mc^2} \\ \lambda = \frac{\hbar}{2mc}, \qquad \gamma = \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Bei der ersten Gleichung, welche $g$ allein enthält, liefert die Transformation

$$g(x) = \sqrt{1+\gamma(x)}\, u(x) \tag{5}$$

[4] Vgl. etwa FREESE, F., u. K. HAIN: Z. Naturforsch. **9a**, 456 (1954), oder ACHESON jr., L. K.: Phys. Rev. **82**, 488 (1951).

für $u(x)$ die Wellengleichung

$$u'' + Q^2(x)\,u = 0 \tag{6}$$

mit

$$Q^2(x) = \frac{\gamma(\gamma+1)}{(\lambda\bar{k})^2}\frac{1}{x^2} - \frac{n(n-1)}{x^2} + \frac{\gamma'}{1+\gamma}\frac{n}{x} - \frac{3}{4}\left(\frac{\gamma'}{1+\gamma}\right)^2 + \frac{1}{2}\frac{\gamma''}{1+\gamma}. \tag{7}$$

Die WKB-Lösung von (6) lautet

$$u(x) = |Q|^{-\frac{1}{2}}\, e^{\int_{x_0}^{x}|Q|\,dx} \to 2Q^{-\frac{1}{2}}\cos\left(\int_{x_0}^{x} Q\,dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{8}$$

Dabei ist

$$Q^2(x_0) = 0, \qquad Q^2(x) < 0 \quad \text{für} \quad x < x_0, \qquad Q^2(x) < 0 \quad \text{für} \quad x < x_0.$$

Da wir die WKB-Funktionen zur Phasenberechnung beim reinen COULOMB-Feld und bei dem im Kerninnern modifizierten COULOMB-Feld benötigen, ist es wichtig, für beide Fälle das Verhalten der WKB-Lösungen mit dem Verhalten der exakten Lösungen am Nullpunkt zu vergleichen. Die nachstehende Tabelle zeigt die Gegenüberstellung beider Lösungen für $x \approx 0$:

| | $\frac{g(x)}{x}$ exakt | $\frac{g(x)}{x}$ in WKB-Näherung |
|---|---|---|
| COULOMB-Feld | $x^{\sqrt{n^2-\alpha^2}-1}$ für alle $n$ | $x^{\sqrt{n^2-\alpha^2-\frac{1}{4}}-1}$, für alle $n$; $\alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c}$ |
| Parabel-COULOMB-Feld | $x^{n-1}$ für $n = 1, 2, \ldots$ | const, für $n = 1$ |
| | $x^{-n}$ für $n = -1, -2, \ldots$ | $x^{\sqrt{n(n-1)}-\frac{1}{2}}$, für $n = -1, \pm 2, \ldots$ |

Die WKB-Lösungen verhalten sich also — insbesondere für kleine $|n|$ — nicht wie die exakten Lösungen. Die dadurch entstehenden asymptotischen Phasenfehler verfälschen den Streuquerschnitt, und zwar wird der Hauptanteil des Fehlers von den Partialwellen $n = \pm 1$ herrühren.

Man nimmt daher nach LANGER[5] folgende Variablentransformation und Funktionenwechsel vor

$$x = e^y, \qquad -\infty < y < +\infty, \qquad v(y) = e^{-\frac{y}{2}}\,u(e^y). \tag{9}$$

$v(y)$ gehorcht dann der Gleichung

$$v'' + \tilde{Q}^2(y)\,v = 0, \tag{10}$$

wobei

$$\tilde{Q}^2(y) = e^{2y}Q^2(e^y) - \frac{1}{4} = x^2P^2(x) \quad \text{mit} \quad P^2(x) = Q^2(x) - \frac{1}{4x^2} \tag{11}$$

[5] LANGER, E. R.: Phys. Rev. **51**, 669 (1937).

gesetzt ist. Wird nun (10) an Stelle von (6), in WKB-Näherung gelöst und dann $u(x)$ nach (9) aus $v(y)$ berechnet, so verhält sich $u(x)$ am Nullpunkt wie die exakte Wellenfunktion. Die Lösung (8) wird dabei durch

$$u(x) = |P|^{-\frac{1}{2}} e^{\int_{x_1}^{x} |P|\,dx} \to 2P^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\int_{x_1}^{x} P\,dx - \frac{\pi}{4}\right) \tag{12}$$

ersetzt. Für $P^2(x)$ folgt mit (11) und (7)

$$P^2(x) = \frac{\gamma(\gamma+1)}{(\lambda k)^2} - \frac{(n-\frac{1}{2})^2}{x^2} + \frac{\gamma'}{1+\gamma}\frac{n}{x} - \frac{3}{4}\left(\frac{\gamma'}{1+\gamma}\right)^2 + \frac{1}{2}\frac{\gamma''}{1+\gamma}. \tag{13}$$

Im übrigen gilt:

$$P^2(x_1) = 0, \quad P^2(x) < 0 \quad \text{für} \quad x < x_1, \quad P^2(x) > 0 \quad \text{für} \quad x > x_1. \tag{14}$$

Mithin besteht der Unterschied zwischen den Lösungen (12) und (8) lediglich darin, daß $Q(x)$ durch $P(x)$ ersetzt ist und $P(x)$ folgt aus $Q(x)$ durch die Ersetzung von $n(n-1)$ durch $(n-\frac{1}{2})^2$. Bekanntlich wurde diese schon vor der LANGERschen Arbeit von KRAMERS[6], YOST[7] u. a. ohne exakte Begründung durchgeführt.

Die Untersuchung der WKB-Lösung am Koordinatenursprung setzt nach (12) die Existenz des Integrals $\int_{x_1}^{x} |P|\,dx$ längs der reellen Achse voraus. Dieses ist nach (13) dann der Fall, wenn $1+\gamma(x)$ dort keine Nullstelle hat, wie es für die $\mu^-$-Mesonen ($Ze < 0$) zutrifft. Im Gegensatz hierzu verschwindet jedoch $1+\gamma(x)$ beim reinen COULOMB-Feld im Falle der $\mu^+$-Mesonen ($Ze > 0$) bei der Koordinate

$$x_2 = Ze^2 \frac{\hbar}{\varepsilon + 2mc^2} = \alpha \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 2mc^2}}, \qquad \alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c} \tag{15}$$

wie man mit (4) nachrechnet, und zwar gilt $0 < x_2 < x_1$. Im vorliegenden Fall ist daher das Verhalten der WKB-Lösung am Nullpunkt mit Hilfe der allgemeinen, beiderseits der reellen Achse gültigen Lösung zu überprüfen. Die im Anhang durchgeführte Rechnung zeigt, daß die Nullstelle von $1+\gamma(x)$ praktisch nichts ändert, so daß wir die LANGERsche Abänderung des WKB-Verfahrens direkt übernehmen können.

Im folgenden unterscheiden wir zwischen den Wellenfunktionen $g_n^c(x)$ und $g_n^p(x)$, welche dem reinen COULOMB-Feld $V_c = \frac{Ze^2}{r}$ bzw. dem abgeänderten COULOMB-Feld $V_p$ zuzuordnen sind. Man erhält sie, indem man mit $V_c$ und $V_p$ die Funktionen $\gamma_c$ bzw. $\gamma_p$ bildet und diese dann in (13) einsetzt. Die damit gebildeten Funktionen $P_c(x)$ bzw. $P_p(x)$ führen dann mit (12) und (5) direkt zu den genannten Wellenfunktionen.

[6] KRAMERS, H. A.: Z. Physik **39** (1928).
[7] YOST, F. L., I. A. WHEELER u. G. BREIT: Phys. Rev. **49**, 174 (1935).

### 3. Die Berechnung des Streuquerschnitts.

Zur Berechnung des Streuquerschnitts bzw. der Streuanomalie interessieren die Phasendifferenzen

$$\delta_n = \eta_n^p - \eta_n^c \tag{16}$$

zwischen den Phasen $\eta_n^c$ des reinen COULOMB-Feldes und den zum modifizierten Feld gehörenden Phasen $\eta_n^p = \eta_n^c + \delta_n$. Die $\eta_n^c$ sind bekannt und können den asymptotisch dargestellten COULOMB-Funktionen entnommen werden:

$$\left.\begin{aligned} \eta_n^c &= \arg\left\{ -\frac{\varrho_n + iq}{n - iq\sqrt{1-\beta^2}}\, e^{-i\pi\varrho_n}\, \frac{\Gamma(\varrho_n + 1 - iq)}{\Gamma(\varrho_n + 1 + iq)} \right\} \\ q &= -\frac{\alpha}{2}\,\frac{1+2\gamma_0}{\sqrt{\gamma_0(1+\gamma_0)}} = -\frac{\alpha}{\beta}, \qquad \alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c}, \qquad \beta = \frac{v}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die Berechnung der $\delta_n$ erfolgt dann über das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen $g_n^p(x)$. Die praktische Durchführung des Verfahrens scheitert jedoch daran, daß das in (12) auftretende Integral analytisch nicht auswertbar ist und die numerische Bestimmung asymptotischer Phasen recht ungenau und zeitraubend ist.

Berechnen wir dagegen neben $g_n^p(x)$ auch die COULOMB-Funktion $g_n^c(x)$ in WKB-Näherung, so führt folgender einfache Weg zum Ziel: Mit (5) und (12) finden wir für die beiden Wellenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} g_n^p(x) &= 2\left(\frac{1+\gamma^p(x)}{P_p(x)}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\int_{x_1^p}^{x} P_p\, dx - \frac{\pi}{4}\right), \qquad x > x_1^p \\ g_n^c(x) &= 2\left(\frac{1+\gamma^c(x)}{P_c(x)}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\int_{x_1^c}^{x} P_c\, dx - \frac{\pi}{4}\right), \qquad x > x_1^c, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wenn $x_1^p$ und $x_1^c$ die Nullstellen der Funktionen $P_p(x)$ und $P_c(x)$ bezeichnen. Für die Phasendifferenzen gilt damit:

$$\delta_n = \int_{x_1^p}^{x} P_p\, dx - \int_{x_1^c}^{x} P_c\, dx = \int_{x_1^p}^{\xi} P_p\, dx - \int_{x_1^c}^{\xi} P_c\, dx, \qquad \xi = kR. \tag{19}$$

Die Beschränkung der oberen Integrationsgrenze auf $\xi$ ist deshalb erlaubt, weil für $x \geqq \xi$ in $P(x)$ beidesmal das COULOMB-Potential $\frac{Ze^2}{r}$ einzusetzen ist, also $P_p \equiv P_c$ wird. Damit erhält man die $\delta_n$ durch Integration in *dem* Bereich, in welchem das COULOMB-Potential abgeändert ist. Werden die Funktionen $P_p(x)$ und $P_c(x)$ für die verschiedenen $n$-Werte aufgezeichnet, so erhält man den in Fig. 2 dargestellten qualitativen Verlauf, wobei die schraffierte Fläche nach (19) die Phasendifferenz $\delta_n$ darstellt, die jetzt durch Planimetrieren bestimmt werden kann. Die Darstellung der $\delta_n$ durch (19) hat überdies den Vorteil, daß die Differenz gegenüber den durch das WKB-Verfahren bedingten

Absolutfehlern der Einzelphasen wegen des qualitativ gleichen Verlaufs beider Integranden sicher recht unempfindlich sein wird.

Da bei der Wellengleichung selbst keine Näherungsmethoden angewendet sind, wird die Genauigkeit der Phasenbestimmung durch das WKB-Verfahren und die graphische Integration bestimmt. Da die zweite Ableitung des Potentials bei $\xi$ unstetig verläuft, verursacht der zu $\gamma_p''$ proportionale Term in (13) einen Sprung von $P_p$ an der Stelle $\xi$ und es ist daher notwendig, dessen Einfluß auf das mit $P_p$ gebildete Integral zu untersuchen. Zu diesem Zweck betrachten wir Fig. 3, in welcher der Sprung zwischen $P_p$ und $P_c$ übertrieben dargestellt ist. Denken wir uns an Stelle des homogen geladenen Kerns einen solchen mit kontinuierlich abnehmender Protonendichte, so existiert $\gamma_p''$ längs der ganzen $x$-Achse, die Funktionen $P_p$ und $P_c$ gehen stetig ineinander über, wie es die gestrichelte Linie in Fig. 3 zeigt. Findet daher der Abfall der Ladungsdichte innerhalb eines kleinen Bereiches von etwa $10^{-13}$ cm statt, so folgt unmittelbar, daß die die Phasen bestimmende Fläche praktisch keine Änderung erfährt. Gleichzeitig zeigt die Diskussion aber auch, welch hohe Anforderungen an Experiment und Rechnung gestellt werden müssen, um aus Streuverteilungen eine Entscheidung über die Ladungsverteilung in einer Oberflächenschicht des Kerns zu treffen.

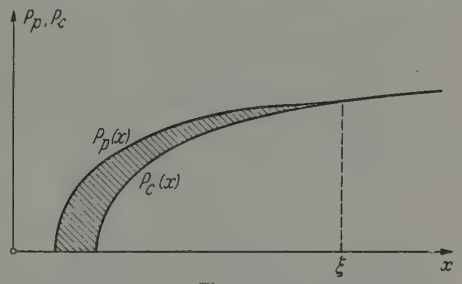



Fig. 2.
Die Funktionen $P_p(x)$ und $P_c(x)$ für vorgegebenes $n$. Die schraffierte Fläche stellt die Phasendifferenz $\delta_n$ dar.

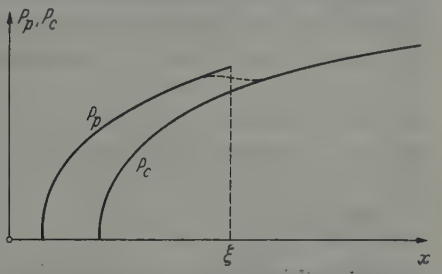



Fig. 3. Die bei dem homogen geladenen Kern auftretende Unstetigkeit zwischen $P_p(x)$ und $P_c(x)$ an der Stelle $\xi$ (ausgezogene Linie). Bei kontinuierlich abnehmender Protonendichte erfolgt der Übergang von $P_p(x)$ nach $P_c(x)$ stetig (gestrichelte Linie).

Da damit alle in $P^2$ auftretenden relativistischen Terme durch das Rechenverfahren berücksichtigt werden können, ist die Methode nicht auf den hier interessierenden schwach relativistischen Energiebereich beschränkt.

Sind die Phasen $\delta_n$ bekannt, dann berechnet sich der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ für die Streuung unpolarisierter Myonen nach

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta)|^2 + |g(\vartheta)|^2 = I(\vartheta)\,, \tag{20}$$

wobei $\vartheta$ den Umlenkwinkel bedeutet — eine Unterscheidung zwischen Schwerpunkts- und raumfestem Koordinatensystem erübrigt sich — und $d\Omega$ das Raumwinkelelement bezeichnet. Für die Verteilungsfunktionen $f(\vartheta)$, $g(\vartheta)$ gilt

$$\left.\begin{aligned} f(\vartheta) &= f_c(\vartheta) + \frac{1}{2ik}\sum_{\nu=0}^{\infty}(-1)^{\nu}\left[(\nu+1)\,e^{2i\eta^c_{\nu+1}}\,(e^{2i\delta_{\nu+1}}-1) + \right.\\ &\qquad \left. + \nu\, e^{2i\eta^c_{-\nu}}\,(e^{2i\delta_{-\nu}}-1)\right] P_{\nu}(\cos\vartheta)\\ g(\vartheta) &= g_c(\vartheta) + \frac{1}{2ik}\sum_{\nu=0}^{\infty}(-1)^{\nu}\left[-e^{2i\eta^c_{\nu+1}}\,(e^{2i\delta_{\nu+1}}-1) + \right.\\ &\qquad \left. + e^{2i\eta^c_{-\nu}}\,(e^{2i\delta_{-\nu}}-1)\right] P^1_{\nu}(\cos\vartheta). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Verschwindet die Anomalie, d.h. sind alle $\delta_n \equiv 0$, so erfolgt die Streuverteilung nach den für das reine Coulomb-Feld verantwortlichen Verteilungsfunktionen $f_c(\vartheta)$ $g_c(\vartheta)$, welche außer von $\vartheta$ noch von dem in (17) erklärten Parameter $q$ abhängen. Für den speziellen Fall der Streuung von Elektronen an (punktförmigen) Quecksilberkernen haben Bartlett und Watson $f_c(\vartheta)$ und $g_c(\vartheta)$ für verschiedene $q$-Werte berechnet[8–10]. Spezialisieren wir daher ebenfalls auf die Streuung an Hg-Kernen, so ist die Verwendung der Bartlett-Watson-Tabellen für den Fall *negativ* geladener Myonen einfach: Der $\alpha$-Betrag ist derselbe wie bei Bartlett und Watson ($\alpha = -0{,}5839$) und für die gewählte Energie 33,7 MeV liegt der zugehörige $q$-Wert ($q = +0{,}9$) in dem von den Tabellen erfaßten Bereich. Für die *positiv* geladenen Myonen liegen die Verhältnisse komplizierter: Die benötigten Parameterwerte $\alpha$ und $q$ treten wegen des Vorzeichenwechsels ($Ze > 0$) in den Tabellen nicht auf. Zwar hat Massey bei der Berechnung von Positronenstreuquerschnitte bei Hg-Kernen ein Verfahren angegeben, wie man mit Hilfe der Bartlett-Watson-Tabellen zu den für positiv geladene Teilchen benötigten Funktionen $f_c^+(\vartheta)$, $g_c^+(\vartheta)$ gelangt, numerisch ist jedoch nur das Endresultat $|f_c^+|^2 + |g_c^+|^2$ der Umrechnung angegeben[11]. Daher wurde nach dem von Massey angegebenen Schema eine Neuberechnung der Verteilungsfunktionen für die Parameterwerte $\alpha = +0{,}5839$, $q = -0{,}9$ und $q = -1{,}0$ durchgeführt. Das Ergebnis zeigt die Tabelle 1. Die für die gewählte Energie 27 MeV, d.h. $q = -0{,}971$ benötigten Funktionen sind durch Interpolationen aus der Tabelle 1 gewonnen und in Tabelle 2 dargestellt.

Die zur Ausrechnung von (21) überdies notwendigen Coulomb-Phasen kann man ebenfalls aus den genannten Tabellen berechnen. Nach

---

[8] Bartlett u. Watson: Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **74**, 53 (1940).
[9] Feshbach, H.: Phys. Rev. **88**, 295 (1952).
[10] Parzen u. Wainwright: Phys. Rev. **96**, 188 (1954).
[11] Massey, H. S. W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **181**, 14 (1943).

*Tabelle 1.*

| | $\vartheta$ | $k f_c^+(\vartheta)$ | | $k g_c^+(\vartheta)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Re. | Im. | Re. | Im. |
| $q = -0{,}9$ | 15° | 25,813 | −0,5022 | 0,5553 | −0,3498 |
| | 30 | 2,3522 | −5,9095 | 0,1560 | −0,4158 |
| | 45 | −0,7842 | −2,7105 | −0,0106 | −0,2577 |
| | 60 | −1,0682 | −1,2096 | −0,0634 | −0,1416 |
| | 90 | −0,7430 | −0,2337 | −0,0558 | −0,0279 |
| | 120 | −0,5090 | −0,0081 | −0,0273 | 0,0107 |
| | 150 | −0,3881 | 0,0379 | −0,0131 | 0,0078 |
| | 180 | −0,3434 | 0,0443 | 0 | 0 |
| $q = -1$ | 15 | 26,664 | 10,9484 | 0,3690 | 0,3116 |
| | 30 | 4,3197 | −5,7416 | 0,1953 | −0,1688 |
| | 45 | −0,3009 | −3,2103 | 0,0286 | −0,1457 |
| | 60 | −1,0258 | −1,5438 | −0,0407 | −0,0918 |
| | 90 | −0,8373 | −0,3121 | −0,0467 | −0,0263 |
| | 120 | −0,5916 | 0,0873 | −0,0222 | −0,0456 |
| | 150 | −0,4519 | 0,0982 | −0,0112 | −0,0027 |
| | 180 | −0,4012 | 0,1179 | 0 | 0 |

dem MASSEY-Verfahren sind sie auf einfache Weise auf die zu den positiv geladenen Teilchen gehörenden Phasen umzurechnen. Das Ergebnis der Umrechnung ist in Tabelle 2 dargestellt.

*Tabelle 2.*

| | $\vartheta$ | $k f_c^+(\vartheta)$ | | $k g_c^+(\vartheta)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Re. | Im. | Re. | Im. |
| $q = -0{,}971$ | 15° | 26,417 | (9,244) | 0,4230 | 0,1198 |
| | 30 | (3,8563) | −5,7903 | 0,1839 | −0,2404 |
| | 45 | −0,4411 | −3,0654 | 0,0172 | −0,1782 |
| | 60 | −1,0381 | −1,4469 | −0,0473 | −0,1063 |
| | 90 | −0,8100 | −0,2895 | −0,0493 | −0,0268 |
| | 120 | −0,5676 | 0,0596 | −0,0237 | −0,0293 |
| | 150 | −0,4334 | 0,0807 | −0,0118 | 0,0003 |
| | 180 | −0,3844 | 0,0966 | 0 | 0 |

*Phasen:* $e^{2i\eta_n^c}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $q = 0{,}9$ | $n = 1$ | 0,1830 | 0,9831 |
| | 2 | −0,8291 | 0,5590 |
| | −1 | −0,9828 | −0,1847 |
| | 3 | 0,0212 | −0,9998 |
| | −2 | 0,3125 | −0,9498 |
| $q = -0{,}971$ | $n = 1$ | 0,9736 | −0,2298 |
| | 2 | −0,3559 | 0,9319 |
| | −1 | −0,4648 | −0,8858 |

### 4. Die Durchführung der Rechnung und die Ergebnisse.

Die praktische Rechnung ist für die Streuung von $\mu^+$- und $\mu^-$-Mesonen an Hg-Kernen ($A = 200$, $Z = 80$) durchgeführt. Den Kernradius entnehmen wir der bekannten Formel

$$R = r_0 A^{\frac{1}{3}},$$

wobei dem Ziel der Arbeit entsprechend, die Streuverteilung für die beiden Konstanten $r_0^{(1)} = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm und $r_0^{(2)} = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm, d.h. für die Kernradien

$$R_1 = 7{,}02 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \qquad R_2 = 8{,}19 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

berechnet wird. Zu den beiden Radien — im folgenden kurz als „kleiner" und als „großer" Radius bezeichnet — gehören nach (1) die Potentialmaxima bzw. -minima im Kernmittelpunkt

$$V_0^{(1)} = \pm\, 24{,}6\ \text{MeV}, \qquad V_0^{(2)} = \pm\, 21{,}1\ \text{MeV}.$$

Die Vorzeichen unterscheiden die Fälle positiver und negativer Mesonen (vgl. Fig. 1). Da nach früheren Ergebnissen die Empfindlichkeit der Streuverteilung gegenüber Abänderungen der Protonendichte bei $\mu^+$-Mesonen rasch ansteigt, wenn $\varepsilon$ in die Nähe von $V_0$ rückt ($\varepsilon > V_0$), ist für die positiven Mesonen eine Energie $\varepsilon = 27$ MeV ($q = -0{,}971$) gewählt. Bei den $\mu^-$-Mesonen existiert ein solcher, vom Standpunkt der Empfindlichkeit der Streuverteilung bevorzugter Energiebereich wegen $V_0 < 0$ nicht. Die in diesem Fall gewählte Energie $\varepsilon = 33{,}7$ MeV entspricht gerade dem in den BARTLETT-WATSON-Tabellen vorhandenen Parameterwert $q = 0{,}9$. Mit dem Massenverhältnis Meson/Elektron = 210 (Ruheenergie 107,3 MeV), folgen dann die für die Durchführung der Rechnung wichtigen Zahlenwerte:

| *$\mu^+$-Mesonen* | *$\mu^-$-Mesonen* |
|---|---|
| $\gamma_0 = 0{,}1258$ | $\gamma_0 = 0{,}1572$ |
| $k^2 = 16{,}76 \cdot 10^{24}\,\text{cm}^{-2}$ | $k^2 = 21{,}51 \cdot 10^{24}\,\text{cm}^{-2}$ |
| $\xi = 2{,}873$ bzw. $3{,}352$ | $\xi = 3{,}255$ bzw. $3{,}797$ |
| $\beta = 0{,}6014$ | $\beta = 0{,}6489$. |

Tabelle 3. *Phasendifferenzen $\delta_n$.*

| | $\mu^-$: 33,7 MeV | | $\mu^+$: 27 MeV | |
|---|---|---|---|---|
| | gr. Rad. | kl. Rad. | gr. Rad. | kl. Rad. |
| $n = 1$ | $-1{,}536$ | $-1{,}421$ | 0,416 | 0,233 |
| 2 | $-0{,}566$ | $-0{,}476$ | 0,0398 | 0,0135 |
| $-1$ | $-0{,}905$ | $-0{,}796$ | 0,0486 | 0,0118 |
| 3 | $-0{,}203$ | $-0{,}137$ | | |
| $-2$ | $-0{,}310$ | $-0{,}225$ | | |

Die Funktionen $P_p(x)$ und $P_c(x)$ können dann zur Berechnung der $\delta_n$ aufgezeichnet und planimetriert werden. Im Rahmen der WKB-Näherung sind für die $\mu^+$-Mesonen nur die Phasen $\delta_1$, $\delta_2$ und $\delta_{-1}$, für die $\mu^-$-Mesonen überdies noch $\delta_3$ und $\delta_{-2}$ von Null verschieden. Die numerischen Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Damit kann der Streuquerschnitt nach (20) und (21) berechnet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind für beide Mesonenarten und für beide Kernradien in den Fig. 4 und 5 dargestellt. Ersichtlich gibt das „Topfpotential", welches die Wechselwirkung der $\mu^-$-Mesonen mit dem Kern beschreibt, zu deutlich hervortretenden *Interferenzerscheinungen* Anlaß.

Für viele Fragestellungen ist es zweckmäßig, die Streuung an einem *modifizierten* COULOMB-Potential durch die Abweichung von der Streuung am *reinen* COULOMB-Potential zu beschreiben. In der nichtrelativistischen Theorie geschieht dies durch die *Streuanomalie* (Streuverhältnis)

$$\Re(\vartheta) = \frac{d\sigma}{d\sigma_c},$$

wo $d\sigma_c$ für den RUTHERFORDschen Streuquerschnitt steht. Eine konsequente Übertragung der so definierten Streuanomalie auf den Fall schneller Teilchen ist deshalb nicht zweckmäßig, weil sich hier $d\sigma_c$ nicht mehr durch einen geschlossenen Ausdruck

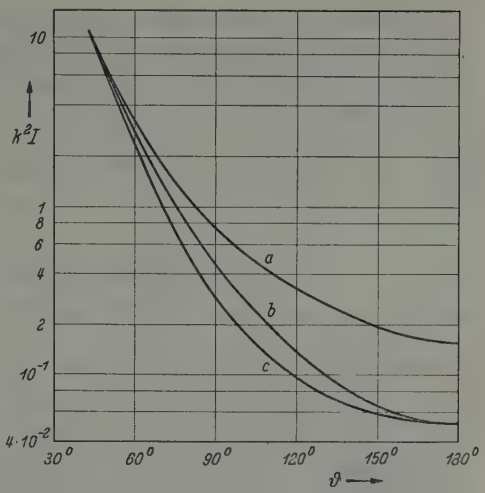



Fig. 4. Die Streuung von 27 MeV $\mu^+$-Mesonen an Hg-Kernen. Für die Fälle des punktförmigen Kerns (Kurve *a*) und des ausgedehnten Kerns mit kleinem (Kurve *b*) und großem Radius (Kurve *c*) ist $k^2\frac{d\sigma}{d\Omega} = k^2 I(\vartheta)$ aufgetragen.

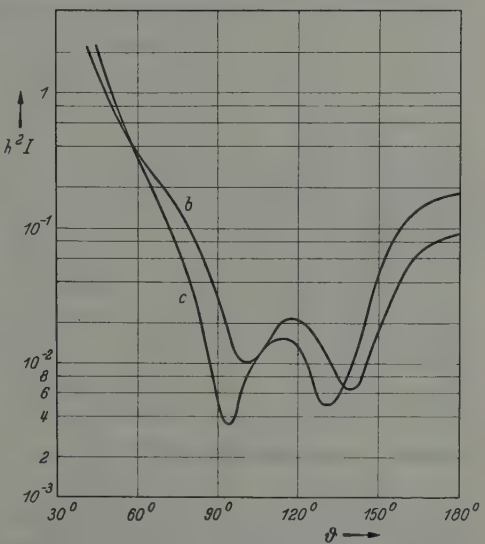



Fig. 5. Die Streuung von 33,7 MeV $\mu^-$-Mesonen an Hg-Kernen. Für die Fälle des ausgedehnten Kerns mit kleinem (Kurve *b*) und mit großem Radius (Kurve *c*) ist $k^2\frac{d\sigma}{d\Omega} = k^2 I(\vartheta)$ aufgetragen.

darstellen läßt. Beschränkt man sich jedoch auf die Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit, so erhält man für $d\sigma_c$ folgenden einfachen Ausdruck

$$d\sigma_c = \left(\frac{q}{2k}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}},$$

der im nichtrelativistischen Fall direkt in die RUTHERFORD-Formel übergeht. Für die Anomalie folgt dann

$$\left.\begin{aligned} &\Re(\vartheta) \\ &= \frac{|f(\vartheta)|^2 + |g(\vartheta)|^2}{\left(\frac{q}{2k}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}}. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

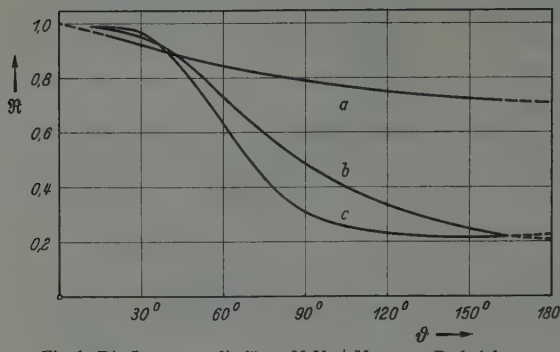



Fig. 6. Die Streuanomalie für 27 MeV $\mu^+$-Mesonen. Da bei dem zur Definition von $\Re(\vartheta)$ benutzten RUTHERFORD-Streuquerschnitt $d\sigma_c$ nur die Massenveränderlichkeit berücksichtigt ist, zeigt auch der punktförmige Kern eine Anomalie (Kurve *a*). Die Kurven *b* und *c* zeigen die Anomalie für kleinen und großen Radius.

Die damit berechneten Anomalien sind in den Fig. 6 und 7 dargestellt. Sie fügen sich in ihrem qualitativen Verlauf gut in die früher erhaltenen Ergebnisse ein[12]. Insbesondere ergibt sich wieder bei den $\mu^+$-Mesonen die größere Empfindlichkeit gegenüber einer Abänderung der Protonenverteilung, wie sie hier durch die Wahl zweier Radien vorgenommen wird. Wenn es daher gelingt, in dem Energiebereich von etwa 30 MeV sauber zu experimentieren, scheint es möglich, die Streuexperimente für Fragen des Kernradius und der Ladungsverteilung als vollwertige Informationsquelle neben den eingangs genannten Möglichkeiten der Mesonatome und der Elektronenstreuung zu benutzen.

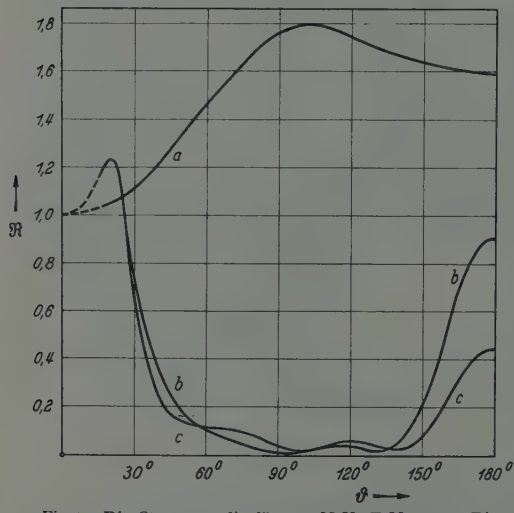



Fig. 7. Die Streuanomalie für 33,7 MeV $\mu^-$-Mesonen. Die Kurven *a*, *b*, *c* zeigen die Anomalien für den punktförmigen Kern, sowie den Kern mit kleinem und großem Radius. Bezüglich der Anomalie des punktförmigen Kerns vgl. den Text von Fig. 6.

Schließlich sei noch die Größenordnung der durch die Verwendung der WKB-Methode bedingten Phasenfehler abgeschätzt. Da hier nur

[12] MARSCHALL, H.: Z. Physik **138**, 93 (1954).

der schwach relativistische Energiebereich interessiert, kann die Abschätzung im Rahmen der SCHRÖDINGER-Theorie erfolgen. Beschränken wir uns auf den Fall der $\mu^+$-Mesonen, so folgt in WKB-Näherung aus der asymptotisch dargestellten Wellenfunktion für das reine COULOMB-Feld[13]:

$$\eta_l^{\mathrm{WKB}} = \varkappa\left[\ln\sqrt{\varkappa^2+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}-1\right]+\left(l+\frac{1}{2}\right)\left[\arcsin\frac{\varkappa}{\sqrt{\varkappa^2+(l+\frac{1}{2})^2}}-\frac{\pi}{2}\right]+\frac{\pi}{4}.$$

Diese Phasen sind mit

$$\eta_l^{\mathrm{exakt}} = -\frac{l\pi}{2}+\arg\Gamma(1+l+i\varkappa), \qquad \varkappa=\frac{Ze^2}{\hbar v}$$

zu vergleichen. Wie aus den beiden Darstellungen folgt, genügt der Vergleich von

$$\eta_l^{\mathrm{WKB}} = \varkappa\left[\ln\sqrt{\varkappa^2+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}-1\right]+\left(l+\frac{1}{2}\right)\arcsin\frac{\varkappa}{\sqrt{\varkappa^2+(l+\frac{1}{2})^2}}$$

mit

$$\eta_l^{\mathrm{exakt}} = \arg\Gamma(1+l+i\varkappa).$$

Dem interessierenden Energiebereich von 20 bis 30 MeV wird durch die Wahl $q\approx\varkappa=1$ entsprochen. Die $\eta_l^{\mathrm{exakt}}$ sind bei FLÜGGE[14] angegeben, so daß wir folgende Gegenüberstellung erhalten:

| | $\eta_l^{\mathrm{WKB}}$ | $\eta_l^{\mathrm{exakt}}$ |
|---|---|---|
| $l=0$ | $-0{,}3349$ | $-0{,}3017$ |
| $l=1$ | $+0{,}4714$ | $+0{,}4837$ |
| $l=2$ | $+0{,}9411$ | $+0{,}9474$ |

Es ist zu vermuten, daß die in das Endresultat eingehenden Fehler infolge der Differenzbildung (18) geringer sind, als die aus der Tabelle folgenden Absolutfehler.

## Anhang.

Für $Ze>0$ besitzt $1+\gamma_c(x)$ bei $x_2$ [vgl. (15)] eine einfache Nullstelle, in deren Umgebung nach (13)

$$P_c^2 \sim -\frac{3}{4}\left(\frac{\gamma_c'}{1+\gamma_c}\right)^2_{x\approx x_2}$$

gilt. Setzen wir daher

$$1+\gamma_c = \gamma_c'(x_2)\cdot(x-x_2),$$

so verhält sich $P_c$ an der fraglichen Stelle wie

$$P_c \sim \sqrt{-\frac{3}{4}\frac{1}{x-x_2}}. \tag{23}$$

[13] FLÜGGE-MARSCHALL: Rechenmethoden der Quantentheorie, 2. Aufl., S. 164. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Entsprechend der hier benutzten Abänderung des WKB-Verfahrens ist dabei überall $l(l+1)$ durch $(l+\frac{1}{2})^2$ zu ersetzen.

[14] FLÜGGE, S.: Theorie der elastischen Streuung. Ergebn. exakt. Naturw. **25** (1951).

Da überdies $0 < x_2 < x_1$ gilt, existiert das zur Berechnung der Wellenfunktion am Nullpunkt benötigte Integral $\int_{x_1}^{x} |P_c|\, dx$ nicht.

Benutzen wir dagegen die links von $x_1$ beiderseits der reellen Achse gültige Lösung[15]

$$g_c(x) = \sqrt{1+\gamma_c(x)}\, P_c^{-\frac{1}{2}} e^{i\frac{\pi}{4}} e^{-i\int_{x_1}^{x} P_c dx},$$

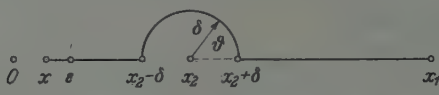



Fig. 8. Die Wahl des Integrationswegs zur Berechnung von $g_c(x)$ in Nullpunktsnähe.

so können wir den auf der reellen Achse gelegenen Punkt $x_2$ bei der Integration in der in Fig. 8 dargestellten Weise umgehen. Um Eindeutigkeit von $g_c(x)$ zu erreichen, setzen wir

$P_c^2 = |P_c^2|\, e^{i\Theta_1}$ mit $\Theta_1 = 0$ auf der reellen Achse rechts von $x_1$,

$P_c^{-1} = |P_c^{-1}|\, e^{i\left(\Theta_2 - \frac{\pi}{2}\right)}$ mit $\Theta_2 = 0$ auf der reellen Achse rechts von $x_2$,

$1+\gamma_c = |1+\gamma_c|\, e^{i\Theta_3}$ mit $\Theta_3 = 0$ auf der reellen Achse rechts von $x_2$.

Dann gilt

$$g_c(x) = \left|\frac{1+\gamma_c}{P_c}\right|^{\frac{1}{2}} e^{i\frac{\Theta_2+\Theta_3}{2}} e^{-i\int_{x_1}^{x} P_c dx}. \tag{24}$$

Das Integral zerlegen wir nach folgendem Schema:

$$-i\int_{x_1}^{x} P_c\, dx = -i\left[\int_{x_1}^{x_2+\delta} P_c\, dx + \int_{x_2+\delta}^{x_2-\delta} P_c\, dx + \int_{x_2-\delta}^{\varepsilon} P_c\, dx + \int_{\varepsilon}^{x} P_c\, dx\right], \tag{25}$$

wo die Bedeutung von $\delta$ und $\varepsilon$ aus Fig. 8 hervorgeht. $\varepsilon$ sei so gewählt, daß in dem zwischen $\varepsilon$ und $x \ll 1$ gelegenen Bereich für $P_c$ die aus (13) folgende, für hinreichend kleine $x$ zuständige Näherung $P_c^2 \sim \frac{\alpha^2 - n^2}{x^2}$ eingesetzt werden darf. Mit (23) erhalten wir dann aus (24) und (25):

$$\frac{g_c(x)}{x} \sim -\text{ const } e^{i\sqrt{\frac{3}{4}}\pi}\, x^{\sqrt{n^2-\alpha^2}-1},$$

wobei const eine reelle Konstante bedeutet. Auf der reellen Achse verhält sich also die Näherungsfunktion wie $\cos\frac{\pi}{2}\sqrt{3}\cdot x^{\sqrt{n^2-\alpha^2}}$, d.h. bis auf den Faktor $\cos\frac{\pi}{2}\sqrt{3} \approx 1$ zeigt sie das Verhalten der exakten Funktion.

Dr. H. Marschall, Marburg a.d.Lahn, Institut für Struktur der Materie.

[15] Vgl. etwa Furry, W. H.: Phys. Rev. **71**, 360 (1947).

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 31—43 (1955).

Aus dem Institut für Struktur der Materie Universität Marburg.

# Kernspaltung im Kollektivmodell (II)*.

Von

K. Woeste.

Mit 6 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 25. Juli 1955.)*

Die Kernspaltung wird im Kollektivmodell (= kombiniertes Einteilchen- und Tropfenmodell) des Atomkerns behandelt. Wegen des Umfangs der erforderlichen numerischen Rechnungen sind die Untersuchungen nur zum Teil quantitativ. Es zeigt sich, daß der Einteilchenbeitrag zum Kollektivmodell von beherrschendem Einfluß ist. Die induzierte Spaltung von Kernen in der Umgebung von Uran erweist sich für kleine Anregungsenergien ($E \approx E_{\text{Schwelle}}$) als Resonanzeffekt: Der Kern spaltet im Anschluß an eine Anregung der $P_2$-Schwingung mit einem Quant $E = \hbar\,\Omega_2$ durch Tunneleffekt. Die Konstanz der Schwellenenergien, die experimentell aus Photo- und $n$-Spaltung folgt, findet eine Erklärung. Die $P_2$-Resonanzen treten in den experimentellen Wirkungsquerschnitten für Spaltung deutlich in Erscheinung. — Ferner wird ein qualitatives Argument für die von den Berechnungen im Tropfenmodell stark abweichenden Lebensdauern gegenüber spontaner Spaltung gegeben.

## Einleitung.

Das theoretische Verständnis der Spaltung schwerer Atomkerne hat im wesentlichen abgenommen seit der ersten umfassenden Deutung der Spaltung im Tropfenmodell durch Bohr und Wheeler[1]. Der anfänglich erzielte Erfolg kam dadurch zustande, daß die damals nur sehr spärlichen experimentellen Daten bei plausibler Wahl der Kernkonstanten mit der Theorie in Einklang zu bringen waren. Die in Betracht kommenden Kernparameter sind die Oberflächenspannungs- und die Radiuskonstante. Die Konstante $r_0$ des Kernradius $R_0 = r_0 \cdot A^{\frac{1}{3}}$ nahm man bis dahin zu etwa $r_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm an; die Konstante der Oberflächenspannung folgt zu etwa $4\pi\gamma r_0^2 = 14$ MeV aus der Darstellung der empirischen Bindungsenergien mittels der Weizsäcker-Formel. Mit diesen Konstanten ergibt sich z. B. für den $Z^2/A$-Wert desjenigen Kerns, der bereits in Kugelgestalt gerade instabil gegenüber einer Spaltung ist, $(Z^2/A)_{\text{krit}} = 45{,}5$. Nimmt man hingegen — bei derselben Wahl der Oberflächenspannungskonstanten — die neuerlich aus der Streuung schneller Elektronen an Kernen und unabhängig davon aus den $\gamma$-Übergängen in $\mu$-Mesonatomen erschlossenen kleinen Coulomb-Radien, denen

* Woeste, K.: Z. Physik **141**, 643 (1955), Teil I. Im folgenden mit (I) bezeichnet.

[1] Bohr, N., u. J. A. Wheeler: Phys. Rev. **56**, 426 (1939).

eine Radiuskonstante $r_0 \approx 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm entspricht, so folgt $(Z^2/A)_{\text{krit}} = 38{,}8$. Bei neuer Bestimmung der Oberflächenenergiekonstanten aus der WEIZSÄCKER-Formel unter Berücksichtigung dieser kleinen Radiuskonstanten erhielt GREEN[2] $4\pi\gamma r_0^2 = 17{,}81$ MeV, womit $(Z^2/A)_{\text{krit}} = 49{,}4$ wird. — Diese recht erheblichen Schwankungen als Folge der unsicheren Kenntnis der Konstanten verhindern praktisch eine Prüfung des Tropfenmodells an Hand der *Absolut*werte der Ergebnisse. Dagegen müßte man erwarten, daß bei Brauchbarkeit des Modells der *Gang* der experimentellen Ergebnisse in guter Näherung wiedergegeben würde. Dies ist aber nicht der Fall.

Tabelle 1.
*Schwellenenergien für Photospaltung.*

| Kern | $E_{f,\,\text{theor.}}$ MeV | $E_{f,\,\text{photo}}$ MeV |
|---|---|---|
| $Th^{232}$ | $\approx 8{,}1$ | $5{,}40 \pm 0{,}22$ |
| $U^{238}$ | 7,0 | $5{,}08 \pm 0{,}15$ |
| $U^{235}$ | 6,1 | $5{,}31 \pm 0{,}25$ |
| $U^{233}$ | 5,7 | $5{,}18 \pm 0{,}27$ |
| $Pu^{239}$ | 4,9 | $5{,}31 \pm 0{,}27$ |

FRANKEL und METROPOLIS[3] berechneten die Schwellenenergien für eine induzierte Spaltung. In Tabelle 1 sind diese zusammen mit den später von KOCH, MCELHINNEY und GASTEIGER[4] gemessenen Schwellenenergien für Photospaltung eingetragen. Es besteht eine offensichtliche Diskrepanz zwischen den theoretischen Werten, die einen Gang von $\approx 3$ MeV zeigen und den experimentellen Daten, die — von kleinen unregelmäßigen Schwankungen abgesehen — praktisch konstant bei etwa 5,3 MeV liegen.

Auch die theoretisch berechneten mittleren Lebensdauern gegenüber spontaner Spaltung sind nicht mit den experimentell ermittelten in Einklang zu bringen. Für letztere fand SEABORG[5] die empirische (für *gg*-Kerne gültige) Relation

$$T = 1{,}44 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{178 - 8{,}75\, Z^2/A}. \qquad (1)$$

Hieraus folgt, daß $T$ um etwa 1,9 Zehnerpotenzen abnimmt, wenn $Z^2/A$ um 0,5 zunimmt. FRANKEL und METROPOLIS hingegen fanden theoretisch $T(x = 0{,}74) = 10^{26}$ Jahre und $T(x = 0{,}75) = 10^{17}$ Jahre; wegen $x = \frac{Z^2}{A} \Big/ \left(\frac{Z^2}{A}\right)_{\text{krit}}$ entspricht dem wiederum eine Zunahme von $Z^2/A$ um etwa 0,5. Der theoretisch berechnete Gang von neun Zehnerpotenzen in diesem Intervall ist viel zu stark, verglichen mit dem empirischen Gang von ungefähr zwei Zehnerpotenzen.

Schließlich versagt das Tropfenmodell auch bei der Deutung der Asymmetrie der Spaltung bei niederen Energien. TURKEVICH und NIDAY[6] zeigten, daß mit steigendem Atomgewicht des Ausgangskerns

[2] GREEN, A. E. S.: Phys. Rev. **95**, 1006 (1954).
[3] FRANKEL, S., u. N. METROPOLIS: Phys. Rev. **72**, 914 (1947).
[4] KOCH, H. W. u. Mitarb.: Phys. Rev. **77**, 329 (1950).
[5] SEABORG, G. T.: Phys. Rev. **85**, 157 (1952); **88**, 1429 (1952).
[6] TURKEVICH, A., u. J. B. NIDAY: Phys. Rev. **84**, 52 (1951).

sich die Gruppe der leichten Spaltprodukte quantitativ auf die feststehende schwere Gruppe zu bewegt. Solch ein Verhalten kann im Tropfenmodell sicher keine Erklärung finden, läßt aber durch die Auszeichnung des schweren „peaks" einen Zusammenhang mit dem Schalen- oder Einteilchenmodell vermuten.

Übrig bleibt letzten Endes eine Anwendbarkeit des reinen Tropfenmodells nur, insofern es in der v. Weizsäckerschen Bindungsenergieformel enthalten ist. Somit beschreibt es wohl die prinzipielle Möglichkeit der Spaltung einschließlich der quantitativ dabei freiwerdenden Energie. Es ist aber nicht hinreichend zur Beschreibung des Spaltungsmechanismus selbst.

Der Erfolg des *Einteilchen*modells in der theoretischen Behandlung der Kerne zusammen mit dem in der Asymmetrie der Spaltung liegenden Hinweis legen eine Hinzuziehung dieses Modells nahe. Das so entstehende kombinierte Einteilchen- und Tropfenmodell (Kollektivmodell) wurde durch Bohr[7] und Bohr und Mottelson[8] entwickelt und von Hill und Wheeler[9] bereits im Zusammenhang mit der Spaltung betrachtet.

Der Beitrag des Einteilchenmodells kommt im Kollektivmodell in zweierlei Weise zur Wirkung: Einmal als hier besonders interessierender kollektiver Anteil, der durch Summation über die Beiträge der einzelnen Nukleonen entsteht, und zum anderen in Gestalt von Einteilchen- oder Schaleneffekten, die nur von den am lockersten gebundenen Nukleonen herrühren. Dieser letztere Einfluß von Schalenabschlüssen auf die Spaltung von Kernen ist der Gegenstand einer vorhergehenden Arbeit (I), an die sich die vorliegende Untersuchung über den bisher meist vernachlässigten Kollektivbeitrag des Einteilchenmodells anschließt. Das Vorhandensein eines solchen Kollektivbeitrags, der den naturgemäß kollektiven Beitrag des Tropfenmodells weit übertrifft, wurde zuerst von Pfirsch[10] bemerkt.

Leider erfordert die vollständige Behandlung der Spaltung im Kollektivmodell, ähnlich wie im reinen Tropfenmodell, wegen der dabei auftretenden sehr großen Deformationen umfangreiche numerische Rechnungen. Diejenigen Aussagen jedoch, die ohne diesen numerischen Aufwand zu erhalten sind, führen bereits zu einigen überraschenden Ergebnissen und lassen daher hoffen, daß das benutzte Modell geeignet zur Beschreibung der Kernspaltung ist. — Bezüglich einer möglichen Deutung der Asymmetrie der Spaltung, die hier nicht behandelt werden soll, sei auf eine frühere Arbeit[11] und auf (I) verwiesen.

---

[7] Bohr, A.: Dan. Math.-fys. Medd. **26**, (14) (1952).
[8] Bohr, A., u. B. R. Mottelson: Dan. Math.-fys. Medd. **27**, (17) (1953).
[9] Hill, D. L., u. J. A. Wheeler: Phys. Rev. **89**, 1102 (1953).
[10] Pfirsch, D.: Z. Physik **132**, 409 (1952).
[11] Woeste, K.: Z. Physik **137**, 228 (1954).

**Die Eigenfrequenz der $P_2$-Schwingung im Kollektivmodell.**

Stellt man, wie bei der Behandlung der Kernspaltung üblich, die rotationssymmetrisch deformierte Oberfläche des Kerns durch eine Entwicklung

$$R = R_0\left[1 + \sum_l a_l(t)\, P_l(\cos\vartheta)\right] \tag{2}$$

dar, so verschwinden in einer ersten Näherung für kleine Deformationen die Koeffizienten $a_0$ und $a_1$ unter Voraussetzung einer volumenkonstanten Deformation bei festgehaltenem Schwerpunkt, und die Reihe in (2) beginnt mit $a_2$. Dieser $P_2$-Koeffizient überwiegt im Falle einer binären Spaltung bei weitem die folgenden Koeffizienten. Insbesondere dient er zur Beschreibung der die Spaltung einleitenden $P_2$-Schwingungen, deren Eigenfrequenz wir nun im Kollektivmodell berechnen wollen. Dabei ist die Annahme kleiner Deformationen gerechtfertigt, wie unten gezeigt wird.

Im Tropfenmodell erhält man die Eigenfrequenzen $\Omega_l$ der $P_l$-Schwingungen am einfachsten mittels des Energiesatzes[9,12,13]. Hierzu berechnet man zuerst die kinetische Energie, die in der kollektiven Bewegung der Kernflüssigkeit steckt

$$E_{\text{kin}} = \frac{3AMR_0^2}{2} \sum_l \frac{\dot{a}_l^2}{l(2l+1)} \qquad (M = \text{Nukleonenmasse}).$$

Sodann berechnet man die potentielle Energie des schwingenden Tropfens, die gleich der statischen Deformationsenergie ist und im reinen Tropfenmodell aus einem Coulomb- und einem Oberflächenenergieanteil besteht.

$$E_{\text{pot, Tr}} = \sum_l a_l^2 \frac{l-1}{2(2l+1)}\left[E_s^0(l+2) - E_c^0 \frac{10}{2l+1}\right],$$

worin $E_s^0 = 4\pi\gamma R_0^2$ und $E_c^0 = \frac{3}{5}\frac{Z^2 e^2}{R_0}$ die Oberflächen- bzw. Coulomb-Energie des undeformierten Kerns sind. Aus der Konstanz der Schwingungsenergie

$$E^* = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot, Tr}} = \text{const}. \tag{3}$$

folgt

$$a_l(t) = \alpha_l \sin \Omega_l t$$

mit

$$\Omega_l^2 = \frac{l(l-1)}{3AMR_0^2}\left[E_s^0(l+2) - E_c^0 \frac{10}{2l+1}\right].$$

Die uns besonders interessierende $P_2$-Schwingung wird

$$\Omega_2^2 = \frac{4}{3AMR_0^2}(2E_s^0 - E_c^0) = \frac{8E_s^0}{3AMR_0^2}(1-x) \text{ mit } x = \frac{E_c^0}{2E_s^0} = \frac{Z^2/A}{(Z^2/A)_{\text{krit}}}. \tag{4}$$

[12] Flügge, S.: Ann. Phys. **39**, 373 (1941).
[13] Bagge, E.: Naturwiss. **32**, 291 (1944).

Für $x=1$ bzw. $Z^2/A=(Z^2/A)_{\text{krit}}$ wird $\Omega_2=0$, da die Deformation des kugelförmigen Tropfens dann keine Energie benötigt.

Wir wollen nun untersuchen, in welcher Weise dieses Ergebnis des Tropfenmodells bei Hinzuziehung des Einteilchenmodells modifiziert wird. Benutzen wir hier die adiabatische Näherung, die voraussetzt, daß die Nukleonenschwingungen $\omega$ schnell gegen die Oberflächenschwingungen $\Omega$ sind, also

$$\Omega \ll \omega,$$

so tritt zur Schwingungsenergie (3) additiv diejenige Energie ($E_{\text{pot},\,ET}$) hinzu, die zur (statischen) Deformation eines besetzten Einteilchenpotentials aufzuwenden ist. Sie enthält zwar kinetische und potentielle Anteile der einzelnen Nukleonen, ist aber als statische Deformationsenergie proportional $a_2^2$ und daher $E_{\text{pot, Tr}}$ zuzufügen, wogegen $E_{\text{kin}}$ ungeändert bleibt. $E_{\text{pot},\,ET}$ ergibt sich bei Verwendung des von Pfirsch benutzten ellipsoidal verformten Oszillatorpotentials — welches, wie in (I) gezeigt wurde, keine Oberflächen- oder Coulomb-Deformationsenergie enthält — für einen Kern mit nur vollbesetzten Niveaus zu[1,10]

$$E_{\text{pot},\,ET}=\hbar\omega\cdot 4F(Y)\cdot\tfrac{1}{36}\,\varepsilon^4 \qquad (\hbar\omega\approx 5\ \text{MeV}) \tag{5}$$

mit

| $Y$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A=2N=2Z$ | 2 | 8 | 40 | 80 | 140 | 224 | 336 |
| $2\cdot F(Y)$ | 3 | 18 | 60 | 150 | 315 | 588 | 1008 |

$Y$ ist die Quantenzahl des obersten besetzten Niveaus des harmonischen Oszillators. In (5) ist der Einfachheit halber gleiche Neutronen- und Protonenzahl angenommen: $N=Z=A/2$. Da für kleine Deformationen die Exzentrizität $\varepsilon$ über $a_2=\frac{1}{3}\,\varepsilon^2$ mit $a_2$ zusammenhängt, wird aus (5)

$$E_{\text{pot},\,ET}=\hbar\omega\cdot F(Y)\cdot a_2^2, \tag{6}$$

und an die Stelle von (4) tritt

$$\Omega_2^2=\frac{4}{3AMR_0^2}\left(2E_s^0-E_c^0+5\hbar\omega\cdot F(Y)\right). \tag{7}$$

Da im Bereich der realen Kerne immer gilt

$$2E_s^0-E_c^0\ll 5\hbar\omega\cdot F(Y),$$

werden die Frequenzen (7) durch die Tropfenterme fast kaum beeinflußt. Es entfällt infolgedessen praktisch auch die durch $\Omega_2=0$ gekennzeichnete Stabilitätsgrenze, wie besonders deutlich aus den in Tabelle 2 berechneten Eigenfrequenzen und Anregungsenergien $\hbar\Omega_2$ zu entnehmen

Tabelle 2. *Frequenzen, Amplituden und Anregungsenergien der $P_2$-Schwingungen.*

| | $_{44}Ru^{100}$ | $_{70}Yb^{172}$ | $_{92}U^{235}$ |
|---|---|---|---|
| $\Omega_2$ (Kollektivmodell) $\cdot 10^{-22}$ (sec$^{-1}$) | 1,07 | 0,95 | 0,89 |
| $\alpha_2$ (Kollektivmodell) . . . . . | 0,138 | 0,093 | 0,074 |
| $\hbar\Omega_2$ (Kollektivmodell) (MeV) . . | 7,07 | 6,24 | 5,84 |
| $\hbar\Omega_2$ (Tropfenmodell) (MeV) . . | 2,32 | 1,29 | 0,58 |

ist (Fig. 1). Im Gebiet der schwersten Kerne liegt die Anregungsenergie $\hbar\Omega_2$ bei $\approx 5{,}8$ MeV und ändert sich nur noch wenig. Zum Vergleich wurden auch die Anregungsenergien des reinen Tropfenmodells nach Gl. (4) eingetragen. Dabei wurde ein COULOMB-Radius von $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm und eine Oberflächenspannung, die $4\pi\gamma r_0^2 = 14$ MeV entspricht, verwendet. Ferner enthält Tabelle 2 auch die Amplituden, der mit einem Schwingungsquant angeregten $P_2$-Schwingungen ($E^* = \frac{3}{2}\hbar\Omega_2$).

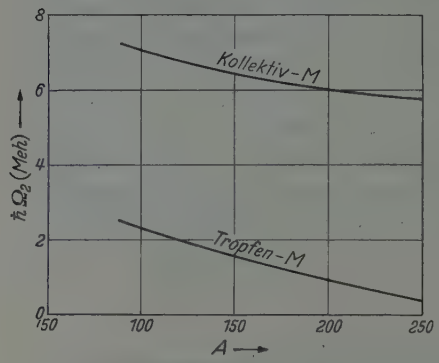


Fig. 1. Anregungsenergien der $P_2$-Schwingung im Tropfen- und Kollektivmodell.

Es seien einige Bemerkungen über die Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse gemacht:

1. Wegen der Kleinheit der Schwingungsamplituden $\alpha_2$ ist die benutzte quadratische Näherung sicher ausreichend. Im Falle eines Kernes mit nicht nur vollen Niveaus enthält $E_{\text{pot},\,ET}$ außerdem den durch RAINWATER[14] aufgezeigten linearen Term in $a_2$, der jedoch an der Krümmung der $a_2$-Parabel und damit an den Eigenfrequenzen nichts ändert. Dies gilt jedoch nur, wenn die Deformation bei $\varepsilon^2 = 0$ so verläuft, daß die einzelnen Nukleonen ihre Oszillator-Quantenzahlen beibehalten [vgl. (I)], was in guter Näherung wohl der Fall ist, wegen der großen Deformationsgeschwindigkeit an dieser Stelle. (Ein Kern mit vollen Niveaus hat hier seine maximale Deformationsgeschwindigkeit.) — Im Falle einer quasistatischen Deformation hätte man statt dessen zwei bei $\varepsilon^2 = 0$ aneinanderstoßende Parabeln (vgl. Fig. 26, l. c.[9]).

2. Es treten Termüberscheidungen mit zunehmender Verformung auf. Die gleichzeitige Abnahme der Deformationsgeschwindigkeit (sie verschwindet für die $P_2$-Schwingung bei $a_2 = \alpha_2$) bewirkt, daß die Nukleonen jetzt ihre Quantenzahlen im Sinne einer Konfiguration jeweils minimaler Energie ändern können, und es resultiert ein Umbiegen von $E_{\text{pot},\,ET}$ als Funktion des Deformationsparameters gegen eine fast

[14] RAINWATER, J.: Phys. Rev. **79**, 432 (1950).

horizontale Richtung im quasistatischen Fall [vgl. (I)]. Es ist daher zu prüfen, ob dieses Umbiegen schon unterhalb des berechneten $\alpha_2$ eintritt, was ein Absinken der Eigenfrequenz $\Omega_2$ zur Folge haben würde. Für das Oszillatorpotential — mit dem Niveauabstand $\hbar\omega = 5$ MeV — setzt dieses Umbiegen nach Fig. 7 von (I) bei etwa $\varepsilon^2 = 0{,}3$ ein. Für das von HILL und WHEELER untersuchte deformierbare Kubus-Potential mit unendlich hohen Wänden — mit einem Niveauabstand von etwa 1 MeV für schwere Kerne — setzt das Umbiegen nach Fig. 12 (l. c. [9]) bei $a \approx 0{,}05$ (Deformationsparameter) ein. Dem entsprechen in erster Näherung die $a_2$-Werte: $a_2 = \frac{1}{3}\varepsilon^2 = 0{,}10$ und $a_2 = \sqrt{3}\,a = 0{,}087$. Wie zu erwarten, tritt bei geringerem Termabstand ein früheres Überschneiden der Terme und damit ein früheres Umbiegen der $E_{\text{pot},\,ET}$-Kurve ein. Für den Kern $Pb^{208}$ mit zwei abgeschlossenen Schalen, denen Termlücken von etwa 2 MeV entsprechen, ist daher der Beginn des Umbiegens bei $a_2 \approx 0{,}09$ zu erwarten, für einen schweren Kern, der nicht im Bereich einer Schale liegt (z. B. $U^{235}$), dagegen infolge des geringen Termabstandes ($\lessapprox 0{,}5$ MeV) früher, etwa bei $a_2 \approx 0{,}08$, wie in Fig. 2 gezeichnet. (Dieser Unterschied hängt unmittelbar mit dem in (I) behandelten Einfluß der Schalen auf die Spaltbarkeit zusammen.) Wie eine Störrechnung zeigt, beeinflußt ein waagerechtes Umbiegen der $a_2$-Parabel an dieser Stelle die Eigenfrequenzen $\Omega_2$ nur sehr geringfügig.

3. Das eben herangezogene Kastenpotential kann ganz allgemein dazu dienen, die Abhängigkeit von $E_{\text{pot},\,ET}$ und damit von $\Omega_2$ vom verwendeten Einteilchenpotential zu prüfen. Ein Maß für die Deformation so verschiedener Potentiale, wie Oszillator- und Kastenpotential, ist das bei der Deformation verschobene Volumen. Wir finden dann für die über die Aufspaltung eines Niveaus $E_i$ gemittelte Termanhebung — immer auf $a_2$ umgerechnet —

$$\left.\begin{aligned} \Delta E_i \text{ (Oszillator)} &= E_i \cdot \tfrac{1}{4}\, a_2^2 \\ \Delta E_i \text{ (Kasten)} \quad &= E_i \cdot \tfrac{1}{3}\, a_2^2, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

was sich entsprechend auf Gl. (5) bzw. (6) überträgt. Diese recht gute Übereinstimmung gibt zugleich ein Maß für die modellbedingte Unsicherheit der numerischen Resultate.

4. Die Voraussetzung einer adiabatischen Verformung des Einteilchenpotentials findet sich in den Ergebnissen *nicht* bestätigt. Es gilt $\hbar\Omega_2 \approx \hbar\omega = 5$ MeV, also $\Omega_2 \approx \omega$. Dieselbe Feststellung trifft INGLIS in einer kürzlich erschienenen Arbeit[15]. Er findet $\Omega_2 = 2\omega$. Dies unterschiedliche Ergebnis ergibt sich, wenn man die kollektive kinetische Energie statt aus dem klassischen Tropfenmodell aus einer quantenmechanischen Störrechnung im Rahmen der adiabatischen Näherung

[15] INGLIS, D. R.: Phys. Rev. **97**, 701 (1955).

ermittelt. — Wir befinden uns daher in dem durch $\Omega_2 \approx \omega$ gekennzeichneten Zwischengebiet und es ist wohl kaum möglich, etwas über den Fehler der adiabatischen Näherung in diesem Gebiet zu sagen. Sicher ist jedoch, daß die neuen kollektiven Energien größer als etwa 1 MeV — das ist die ungefähre Größe der alten Tropfenenergien $\hbar\Omega_2$ (Tropfen) — sein müssen, da andernfalls die adiabatische Näherung zutreffen würde. Die durch die Erfahrung, wie unten gezeigt wird, dennoch nahegelegte angenäherte Gültigkeit unserer Ergebnisse läßt sich vielleicht als integraler Effekt verstehen. Es werden hier nicht Aussagen über ein einzelnes Niveau in dem schwingenden Oszillatorpotential benutzt, sondern nur der über alle diese Niveaus summierende Wert $E_{\text{pot},ET}$. [Diese ist übrigens auch der Grund für die nahe Übereinstimmung der Resultate der so verschiedenen Modelle in Gl. (8).] — Betrachtet man schließlich den gesamten Spaltvorgang, so ist ein Zutreffen der adiabatischen Näherung für $E_{\text{pot},ET}$ im Sattelpunkt sehr wahrscheinlich, da dort die Deformationsgeschwindigkeit sehr gering ist, wenn es sich um eine Spaltung bei sehr kleinen Energien handelt.

**Die Spaltung bei kleinen Energien als Resonanzeffekt.**

Die im Tropfenmodell berechneten Anregungsenergien $\hbar\Omega_2$ (Tabelle 2) wurden experimentell nie nachgewiesen. — Setzt man sich einmal über die Bedenken gegen die im Kollektivmodell benutzte adiabatische Näherung hinweg und untersucht das experimentelle Material nach Anregungsenergien der Größenordnung 6 MeV, so bieten sich die Photospaltungsschwellen der Tabelle 1 an. Falls hier ein echter Zusammenhang vorliegt, ergibt sich folgendes Bild für die Spaltuug durch Photonen von 5 bis 6 MeV oder durch thermische Neutronen: Durch das Photon bzw. Neutron wird die $P_2$-Schwingung mit einem Quant angeregt; anschließend spaltet der Kern durch Tunneleffekt, falls nicht vorher eine $\gamma$- oder $n$-Emission eintritt.

Im Anschluß an diese Deutung wollen wir nun eine — in Ermangelung einer genaueren Kenntnis von $E_{\text{pot},ET}$ nur qualitative — Diskussion des gesamten Spaltphänomens unternehmen. $E_{\text{pot},ET}$ dürfte nach Fig. 7 von (I) und Fig. 12 von Hill und Wheeler[9] qualitativ den in Fig. 2 gezeigten Verlauf haben [Kurve (*1*)]. Die Abszisse $\alpha$ soll ein Parameter sein, der längs der Minimaltrajektorie im Raum der Deformationsparameter $a_l$ nach (1) die Deformation mißt ($\alpha \equiv a_2$ für $\alpha \ll 1$). Da sich diesem $E_{\text{pot},ET}$ das $E_{\text{pot,Tr}}$ des Tropfenmodells additiv überlagert, ist es klar, daß $E_{\text{pot,Tr}}$ merklich kleiner sein muß, als in den Rechnungen des reinen Tropfenmodells angenommen wurde; denn diese waren allein schon imstande, die richtigen Absolutwerte für Schwellenenergie und spontane Spaltung zu liefern. Dies wird in etwa durch die Kernparameter $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm und $4\pi\gamma r_0^2 = 14$ MeV, d.h. $\left(\frac{Z^2}{A}\right)_{\text{krit}} = 38{,}8$

erreicht — allerdings nicht in Übereinstimmung mit GREENs Konstantenbestimmung (s. oben). $E_{\text{pot, Tr}}$ zeigt dann für sehr schwere Kerne den schematisch durch Kurve (*2*) wiedergegebenen Verlauf. Die Summe, Kurve (*1*+*2*), gibt also qualitativ die potentielle Deformationsenergie eines sehr schweren Kerns, z.B. Uran, wieder.

Für den gezeichneten Potentialverlauf unterscheiden sich die bei kleinen Energien induzierte und die spontane Spaltung nur darin, daß letztere einen Tunneleffekt aus dem Grundzustand, d.h. der $P_2$-Nullpunktschwingung, die induzierte Spaltung dagegen einen solchen aus der mit einem Quant $\hbar\Omega_2$ angeregten $P_2$-Schwingung darstellt.

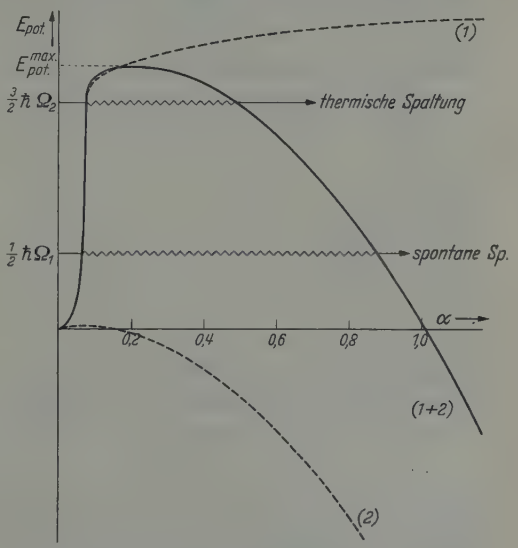


Fig. 2. Deformationsenergie im Kollektivmodell (qualitativ).

Beim Übergang zu leichteren oder schwereren Ausgangskernen in einem schalenfreien Bereich ist die Änderung der potentiellen Energie in erster Linie durch die Änderung der Tropfenkurve *2* bedingt. Dieser Änderung überlagern sich geringere Einteilchen-Einflüsse, die von dem jeweiligen Besetzungszustand der obersten Niveaus herrühren und die sich nach Fig. 6—8 von (I) im wesentlichen in einer vertikalen Parallelverschiebung des „Plateaus" der Kurve (*1*) äußern. In der Umgebung von Schalenabschlüssen allerdings können diese Beiträge, wie in (I) gezeigt wurde, recht merklich werden. Da im Gebiet der schwersten Kerne ($A > 230$) kein bekannter Schalenschluß liegt, wird hier die Änderung der Schwelle und damit die Änderung der Durchdringungswahrscheinlichkeit überwiegend durch den Tropfenbeitrag bestimmt.

Für die *spontane* Spaltung spiegelt sich dies wieder in der für diesen Bereich von SEABORG empirisch gefundenen Relation (1). Die unregelmäßigen Abweichungen der experimentellen Werte von dieser Relation sind als die genannten Einteilcheneffekte zu verstehen. Ein Versuch der Herleitung von (1) im Rahmen dieser Arbeit scheitert an der ungenauen Kenntnis von $E_{\text{pot}, ET}$ für große Deformationen. Doch kann man qualitativ einsehen, daß im Kollektivmodell der Gang der Lebensdauern geringer ausfallen wird als im Tropfenmodell. Die Potentialschwelle

setzt sich jetzt aus *zwei* Anteilen zusammen, von denen nur der eine merklich variiert wird.

Für die *induzierte* Spaltung ist entsprechend anzunehmen, daß die unregelmäßigen Schwankungen der Photospaltungsschwellen in Tabelle 1 um 5,3 MeV wieder Einteilcheneffekte sind. — Um die induzierte Spaltung über einen größeren Bereich zu verfolgen, wurde in Fig. 3 die potentielle Energie schematisch auch noch für einen leichteren und einen schwereren Kern eingezeichnet. (Die $\hbar\Omega_2$-Werte sind nach Fig. 1 fast konstant. Für Kurve *c* entfällt natürlich das Niveau $\frac{3}{2}\hbar\Omega_2$.) — Es ist zweckmäßig, nun die Wirkungsquerschnitte $\sigma_f$ für induzierte Spaltung in Abhängigkeit von Anregungsenergie $E$ und Atomgewicht zu diskutieren. Es gilt

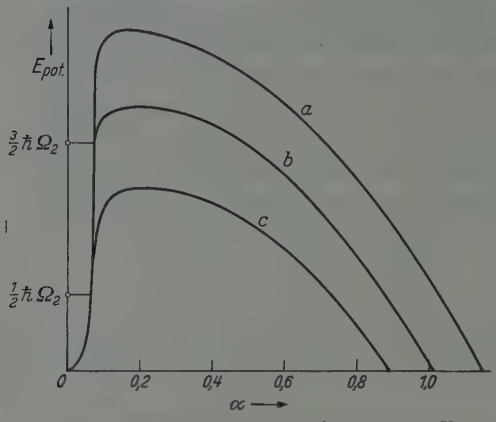



Fig. 3. Deformationsenergie für verschieden schwere Kerne (qualitativ): a) $A \ll 235$; b) $A \approx 235$; c) $A \gg 235$.

$$\sigma_f(W) = \sigma_{P_2}(W) \cdot \frac{\Gamma_f(E)}{\Gamma(E)} \quad \text{mit} \quad \Gamma(E) = \Gamma_f(E) + \Gamma_n(E) + \Gamma_\gamma(E). \qquad (9)$$

$\sigma_{P_2}$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung einer $P_2$-Deformation durch ein Teilchen (Neutron oder $\gamma$-Quant) der Energie $W$ und somit ein Teil des gesamten Absorptionsquerschnitts $\sigma_{abs} = \sigma_{P_2} + \sum_i \sigma_i$, wobei die $\sigma_i$ die Partial-Wirkungsquerschnitte für die übrigen durch *n*- oder $\gamma$-Einfang möglichen Anregungen sind. $E$ ist die Anregungsenergie des Kerns nach dem Einfang; also gilt für $\gamma$-Absorption $E = W$ und bei Neutroneneinfang $E = W + E_{BN}$, wobei $E_{BN}$ die Bindungsenergie des Neutrons bedeutet. Die $\Gamma_i$ sind die Partiallinienbreiten für die *im Anschluß* an die Anregung der $P_2$-Deformation konkurrierenden Prozesse. Im wesentlichen sind dies: Spaltung, *n*- und $\gamma$-Emission. Die $\Gamma_i$ sind den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten $w_i$ wegen $\Gamma_i = \hbar \cdot w_i$ proportional. Insbesondere hat die Wahrscheinlichkeit für eine Spaltung (Tunneleffekt) $\Gamma_f/\Gamma$ qualitativ den in Fig. 4 gezeichneten Verlauf (vgl. hierzu l. c.[9],

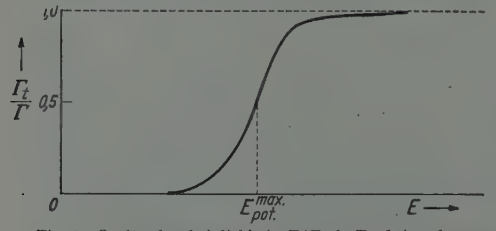



Fig. 4. Spaltwahrscheinlichkeit $\Gamma_f/\Gamma$ als Funktion der Anregungsenergie $E$ der $P_2$-Schwingung.

Fig. 44). Andererseits zeigt $\sigma_{P_2}$, als Funktion von $E$ aufgetragen, bei $E = \hbar\Omega_2$ die $P_2$-Resonanz (Fig. 5). Im Falle einer $n$-Anregung beginnt $\sigma_{P_2}$ natürlich erst bei $E = E_{BN}$. Der Nenner in (9) gibt die Breite der $P_2$-Resonanz wieder:

$$\Gamma_{\text{Res}} = \Gamma_t(\hbar\Omega_2) + \Gamma_n(\hbar\Omega_2) + \Gamma_\gamma(\hbar\Omega_2).$$

Es sei betont, daß zu $\Gamma_n$ und $\Gamma_\gamma$ nicht alle im Anschluß an den Einfang emittierten Neutronen bzw. $\gamma$-Quanten beitragen, sondern nur die im Gefolge einer $P_2$-Anregung auftretenden.

Der qualitative Verlauf von $\sigma_f$, der nach (9) durch $\sigma_{P_2} \cdot \Gamma_t/\Gamma$ bestimmt wird, läßt sich jetzt leicht übersehen. Die relative Lage des $P_2$-„Niveaus" $\frac{3}{2}\hbar\Omega_2$ zu $E_{\text{pot}}^{\text{Max}}$ ist dabei entscheidend. Liegt das oberste $P_2$-„Niveau" merklich unterhalb $E_{\text{pot}}^{\text{Max}}$ (Fig. 3, a), so multipliziert sich die Resonanzstelle mit dem verschwindenden $\Gamma_t$ im linken Teil von Fig. 4 und $\sigma_f(E)$ wird nur den Anstieg von $\Gamma_t$ bei $E_{\text{pot}}^{\text{Max}}$ wiedergeben. Verschiebt sich nun mit zunehmendem Atomgewicht $E_{\text{pot}}^{\text{Max}}$ nach links, so rückt die praktisch feststehende Resonanzstelle $\hbar\Omega_2$ in den Anstieg von $\Gamma_t$ hinein (Fig. 3, b). Dabei nimmt die Resonanzbreite $\Gamma_{\text{Res}}$ mit $\Gamma_t$ ständig zu, und es gilt schließlich $\Gamma_{\text{Res}} \approx \Gamma_t$, denn, wenn die Anregungsenergie die Schwellenenergie überschritten hat, führt praktisch jede Anregung von $P_2$-Deformationen zur Spaltung. Im Spaltquerschnitt $\sigma_f$ wird sich dies in einem peak ausdrücken, der mit wachsendem $A$ — immer flacher werdend — den $\Gamma_t$ entsprechenden Anstieg von $\sigma_f$ in Richtung zunehmender Energie durchwandert. Wenn $E$ etwas größer als $E_{\text{pot}}^{\text{Max}}$ geworden ist (Fig. 3, c), ist die Resonanz völlig verschwunden und es ist $\sigma_f \approx \sigma_{P_2}$. Es ergibt sich somit, daß eine $P_2$-Resonanz, wenn sie überhaupt in $\sigma_f$ in Erscheinung tritt, dann nur an der ansteigenden Flanke auftreten kann. Und dieser Fall sollte gerade vorliegen beim Zutreffen der oben gegebenen Deutung der induzierten Spaltung bei niedrigen Energien als Resonanzeffekt im Gebiet der in Tabelle 1 enthaltenen Kerne.

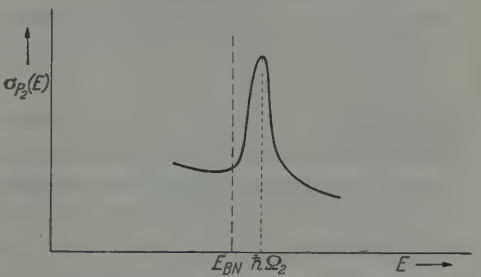



Fig. 5. Qualitativer Verlauf des Partialwirkungsquerschnitts $\sigma_{P_2}$ für die Anregung einer $P_2$-Schwingung bei $n$- oder $\gamma$-Absorption als Funktion der Anregungsenergie $E$.

Die experimentell gefundenen Wirkungsquerschnitte für Spaltung durch langsame Neutronen von ${}_{90}\text{Th}^{232\,9}$, ${}_{91}\text{Pa}^{231\,9}$ und ${}_{92}\text{U}^{234\,16}$ weisen tatsächlich sehr deutliche Resonanzpeaks an der ansteigenden Flanke

[16] Lamphere, R. W.: Phys. Rev. **91**, 655 (1953).

auf (Fig. 6). Außerdem sind bekannt die $\sigma_f$-Kurven für $_{93}Np^{237}$ [17] und $_{92}U^{238}$ [9]. Für $_{93}Np^{237}$ sind die Meßpunkte an der Flanke so spärlich, daß keine sichere Aussage über einen peak möglich ist. Vielleicht deutet sich ein solcher bei $W = 1{,}1$ MeV an (Fig. 6). Die Kurve für $U^{238}$ ist

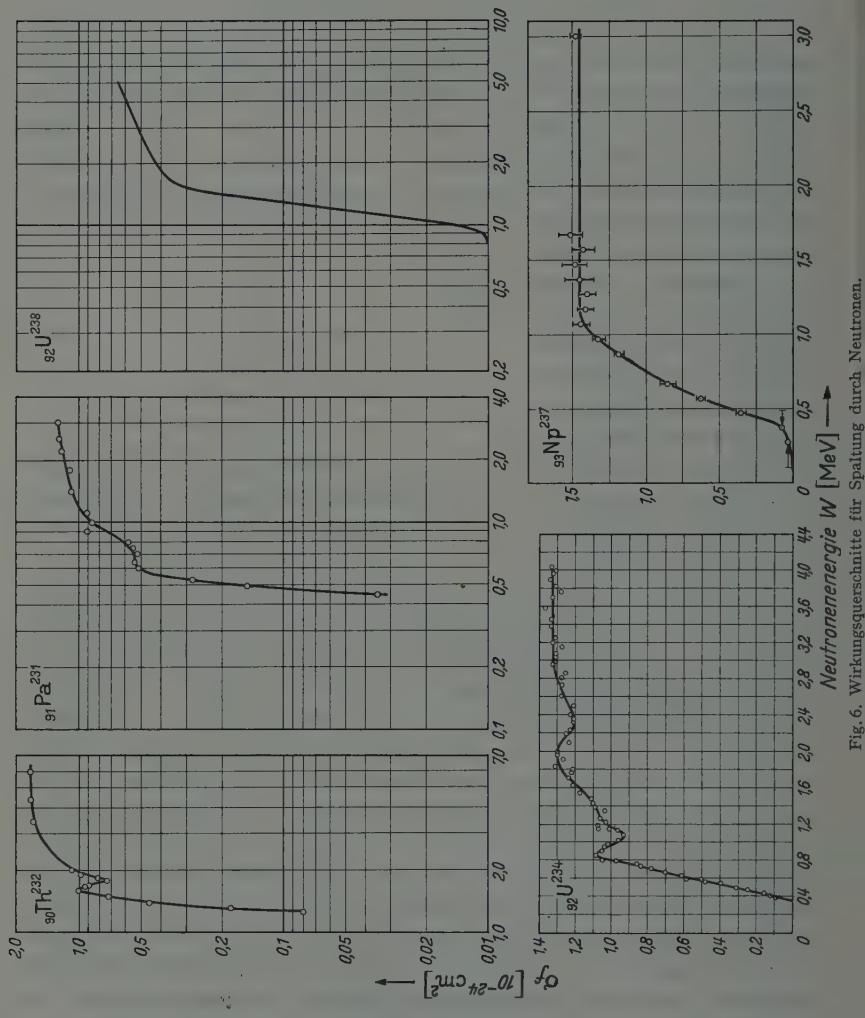



Fig. 6. Wirkungsquerschnitte für Spaltung durch Neutronen.

nur ohne Meßpunkte angegeben und ohne sichtbaren peak gezeichnet. Falls sie einen peak enthält, dürfte er bei $W = 1{,}4$ MeV liegen (Fig. 6). Die Schwankungen der Absolutwerte der verschiedenen Kurven dürften wiederum als Einteilcheneinflüsse zu deuten sein.

[17] KLEMA, E. D.: Phys. Rev. **72**, 88 (1947).

Um die Resonanzen der Fig. 6 mit den Werten der Tabelle 1 zu vergleichen, muß man zu ersteren die Bindungsenergie $E_{BN}$ [18] der eingefangenen Neutronen addieren (Tabelle 3). Man sieht, daß die Resonanzenergie $E$(Res), ebenso wie die Photospaltungsschwellen $E_{f,\,\mathrm{photo}}$ der Tabelle 1 fast konstant sind. Sie liegen um den Wert 6,2 MeV. Der

Tabelle 3. *Resonanzenergien der $\sigma_f$-Kurven.*

| Compound-Kern | Ausgangskern | $E_{BN}$ (MeV) | $W$ (peak) (MeV) | $E$ (Res) (MeV) |
|---|---|---|---|---|
| $_{90}Th^{233}$ | $_{90}Th^{232}$ | 4,8 | 1,4 | 6,2 |
| $_{91}Pa^{232}$ | $_{91}Pa^{231}$ | 5,4 | 0,6 | 6,0 |
| $_{92}U^{235}$ | $_{92}U^{234}$ | 5,4 | 0,8 | 6,2 |
| $_{92}U^{239}$ | $_{92}U^{238}$ | 4,8 | 1,4 (?) | 6,2 (?) |
| $_{93}Np^{238}$ | $_{93}Np^{237}$ | 5,2 | 1,1 (?) | 6,3 (?) |

Mittelwert der $E_{f,\,\mathrm{photo}}$-Werte dagegen liegt bei $\approx 5{,}3$ MeV. Die Differenz von 0,9 MeV verschwindet praktisch, wenn man konsequenterweise statt $W$(peak) zum Vergleich den Energiewert nimmt, bei dem $\sigma_f$ beginnt (siehe l. c. [9], Tabelle 1). Dem liegt die naheliegende Annahme zugrunde, daß in dem betrachteten Bereich von Kernen die $P_2$-Resonanz für den Beginn der $\sigma_f$-Kurven bestimmend ist.

Die empirischen Halbwertsbreiten $\Gamma_{\mathrm{Res}}$ der $\sigma_f$-Resonanzen sind von der Größenordnung 0,4 MeV. Dem entspricht größenordnungsmäßig eine mittlere Lebensdauer der $P_2$-Schwingung von $\frac{\hbar}{\Gamma_{\mathrm{Res}}} = 1{,}6 \cdot 10^{-21}$ sec. Es tritt daher bereits nach wenigen Schwingungen entweder eine Spaltung oder eine $n$- oder $\gamma$-Emission ein. — Ein Vergleich mit den von Bohr und Wheeler abgeschätzten $\Gamma_f$-Werten der Größenordnung 1 eV für 1 MeV-Neutronen ist nicht ohne weiteres möglich, da $\Gamma_f/\hbar$ — wie analog auch $\Gamma_n/\hbar$ und $\Gamma_\gamma/\hbar$ — dort als die Spaltwahrscheinlichkeit im Anschluß an z.B. eine $n$-Absorption und nicht als solche im Gefolge einer $P_2$-Schwingung definiert wurde. Sicher gilt jedoch $\Gamma_f < \Gamma_t$.

Eine letzte Bemerkung sei über das Auffinden der $P_2$-Resonanzen unabhängig von der Spaltung, insbesondere bei leichteren Elementen gemacht. Als experimentelles Material stehen praktisch nur die totalen Wirkungsquerschnitte für Neutronenbeschuß zur Verfügung, aus denen sich die Resonanz von $\sigma_{P_2}$ wegen ihrer geringen Höhe und großen Breite wohl nicht gewinnen läßt.

Herrn Professor S. Flügge danke ich für anregende Diskussionen.

Dr. K. Woeste, Marburg a.d. Lahn,
Institut für Struktur der Materie der Universität.

[18] Seaborg, G. T.: Phys. Rev. **88**, 1429 (1952).

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 44—76 (1955).

Aus dem Laboratorium der Gebrüder Junghans A.G., Schramberg.

# Über die elektrische Entladung bei stromstarken Funken.

Von

G. Glaser.

Unter Mitarbeit von D. Sautter.

Mit 6 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 14. Dezember 1954.)*

## I. Teil. Experimentelle Ergebnisse.

Von

G. Glaser und D. Sautter.

Die elektrische Entladung bei stromstarken Funken, die länger als $10^{-6}$ sec dauern, hängt wesentlich von der Leitfähigkeit des Funkens ab und damit von der zeitlichen Ausdehnung des Funkenquerschnittes. Der Ausdehnungsmechanismus ist abhängig von der Temperatur im Funkenkanal und damit von der spezifischen Funkenleistung.

Am Anfang der freien Entladung ist wegen des kleinen Funkenquerschnittes die Leitfähigkeit klein und die Entladung aperiodisch. Mit zunehmendem Funkenquerschnitt nimmt der Funkenwiderstand ab. Die Entladung kann dann periodisch werden und wird dabei im wesentlichen von den äußeren Parametern des Entladungskreises bestimmt.

Bei Entladungen mit sehr großer Induktivität oder rascher Diffusion der Entladungsträger schwankt der Querschnitt des Funkenkanals im Rhythmus der Frequenz des Entladungskreises, so daß der durch die Parameter des Entladungskreises bedingte Strom erreicht werden kann, ohne daß die Spannung am Funken sich ändert.

Bei Kapillarentladungen wird die freie Ausdehnung des Funkens durch die Kapillare begrenzt. Die Leitfähigkeit des Funkens ist daher nahezu konstant und hängt im wesentlichen vom Querschnitt der Kapillare ab.

Die elektrische Ausbeute der Funkenenergie ist durch das Verhältnis von Funkenwiderstand zu Gesamtwiderstand des Entladungskreises gegeben. Die äußeren Widerstände sind daher möglichst klein zu machen. Die größte Momentanleistung ergibt sich, wenn in der Nähe des aperiodischen Grenzfalles gearbeitet wird.

### § 1. Einleitung.

Die Physik der Funkenentladung hat wegen ihrer Bedeutung für die Zwecke der angewandten Physik von jeher eine gewisse Sonderstellung innerhalb der Gasentladungsphysik eingenommen (vgl. beispielsweise hierzu die Berichte von H. Schardin und E. Fünfer [*15*] und F. Früngel [*3*]). Bei jeder Gasentladung ist der Zusammenhang von Strom und Spannung von grundlegender Bedeutung sowohl für den Mechanismus der Entladung, als auch für den Energieumsatz in der Entladungsstrecke und damit für deren Lichtemission. Untersuchungen an Funken

sind wegen ihrer kurzen Dauer und ihres instationären Ablaufes einerseits erschwert, andererseits aber kann man mit ihnen Entladungsverhältnisse erzeugen, die im stationären Betrieb nur mit großem Aufwand möglich sind. Hierzu gehören Entladungen mit besonders hohen Stromstärken von einigen Tausend Ampere und hohen Momentanleistungen von einigen Tausend Kilowatt. Wir nennen sie stromstarke Funkenentladungen.

Eine solche Funkenentladung entsteht bei der Entladung eines Kondensators $C$, der von der Hochspannungsquelle über ein Aufladeglied auf die Spannung $U_0$ aufgeladen wird, bis entweder über die Hauptelektroden der gasgefüllten Entladungsstrecke bei der Durchbruchspannung (PASCHENsches Gesetz) Selbstzündung eintritt oder die Entladung über eine Hilfselektrode beispielsweise durch den Hochspannungsstoß eines Zündtransformators eingeleitet wird. (Vgl. hierzu frühere Arbeiten, G. GLASER [9].)

In dem Entladungskreis befinden sich außer dem Arbeitskondensator $C$ und der Funkenstrecke noch die unvermeidbaren Widerstände und Induktivitäten der Zuleitungen zur Entladungsstrecke sowie der Kondensatorbelege, die mit $R_i$ bzw. $L_i$ bezeichnet werden und außerdem zuschaltbare Induktivitäten $L_a$ und Widerstände $R_a$. Die gesamte Induktivität des Entladungskreises ist $L = L_i + L_a$, der Gesamtwiderstand $R = R_i + R_a + R_f$. Mit $R_f$ bezeichnen wir das Verhältnis von Spannung $U_f$ am Funken und dem Strom $i_f$ im Funken und nennen dasselbe zur Abkürzung Funkenwiderstand $R_f$. Es sei besonders betont, daß dieser Funkenwiderstand $R_f$, der Gasentladung entsprechend, nicht die Bedeutung eines OHMschen Widerstandes hat und auch zeitlich veränderlich ist.

Für die Entladung des Schwingungskreises gilt die Differentialgleichung

$$L \cdot \frac{di}{dt} + R \cdot i + \frac{1}{C} \cdot \int i \, dt = 0.$$

Hierbei ist der Gesamtwiderstand $R = R_f + R_i + R_a$.

Die elektrische Entladung und damit auch die im Funken entstehende elektrische Energie ist sowohl abhängig von den Parametern des Entladungskreises [Spannung, Kapazität, Induktivität $L = L_i + L_a$, Widerstand $(R_i + R_a)$], als auch infolge des Widerstandes $R_f$ der Funkenstrecke von den Parametern der Entladungsstrecke (Gasart, Gasdruck, Elektrodenabstand, Entladungsquerschnitt, Temperatur).

## § 2. Physikalische Grundlagen.

Bei der Ausbildung des Zündkanals wird derselbe (für $pd \gg 1000$ Torr · cm) innerhalb von $10^{-8}$ sec auf sehr hohe Elektronentemperatur (etwa 50000° K) erhitzt und dabei das Funkenplasma aufgebaut. Während dieser Zeit dehnt sich der Funkenkanal nicht aus, da die ausdehnenden

Prozesse, die Strahlungsdiffusion und die ambipolare Trägerdiffusion länger dauern. Auch die Ausstrahlung ist dabei noch zu vernachlässigen. Wegen des kleinen Querschnittes des Zündfunkenkanals ist für Entladungszeiten $< 10^{-7}$ sec trotz der hohen Elektronentemperatur und daher der hohen Ionisierung der Funkenwiderstand groß ($> 10\,\Omega$). Nur bei kleiner Kapazität ist daher die Entladung in solch kurzer Zeit beendet.

Diesen Fall haben W. Weizel und R. Rompe [*19*] in früheren Arbeiten und W. Weizel [*18*] neuerdings eingehend theoretisch behandelt und durchgerechnet. Experimentell sind jedoch diese kurzen Entladungen $< 10^{-7}$ sec schwer zu erfassen.

Bei größeren Kapazitäten ist die elektrische Entladung während dieser kurzen Zeit ($< 10^{-7}$ sec) noch nicht beendet, zumal wenn die Selbstinduktion des Entladungskreises nicht zu vernachlässigen ist. Es schließt sich dann ein Zeitabschnitt an, in dem die Ausdehnung des Funkenkanals und die Ausstrahlung eine wesentliche Rolle spielen. Dieses Stadium ist zwar theoretisch schwer erfaßbar, jedoch meßtechnisch leichter zugänglich. Bei den stromstarken Entladungen mit großer Energie bestimmen Ausdehnung des Funkenkanals und Ausstrahlung wesentlich den zeitlichen Strom- und Spannungsablauf. Dieser Fall der Kondensatorentladung kommt insbesondere bei praktischen Anwendungen häufig vor und soll im folgenden näher untersucht werden.

Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte $j$ und der Feldstärke $\mathfrak{E}$ im Funkenkanal ist allgemein gegeben durch

$$j = n_e \cdot b_e \cdot e \cdot \mathfrak{E}, \tag{1}$$

wobei $n_e$ die Elektronendichte, $b_e$ die Elektronenbeweglichkeit und $e$ die Elementarladung ist.

Wir nehmen als Näherung an, daß die Stromdichte über den Kanalquerschnitt $\pi r^2$ konstant ist und ein homogenes Feld $\mathfrak{E} = U_f/d$ herrscht ($U_f$ = Spannung an der Funkenstrecke; $d$ = Elektrodenabstand).

Dann wird der Funkenstrom $i_f$

$$i_f = \frac{\pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e \cdot U_f}{d} \tag{1a}$$

und der Funkenwiderstand $R_f$

$$R_f = \frac{d}{\pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e}. \tag{2}$$

Für die Elektronendichte erhalten wir

$$n_e = \frac{x}{1+x} \cdot \frac{p}{kT}, \tag{3}$$

wenn $p$ der Druck und $T$ die (Elektronen-) Temperatur im Entladungskanal ist. Die Elektronentemperatur ist am Anfang der Entladung

($< 10^{-7}$ sec) wesentlich größer als die Gastemperatur und nimmt zeitlich zugunsten der Gastemperatur ab. Nach etwa $10^{-5}$ sec ist der Ausgleich beider Temperaturen erreicht.

Der Ionisierungsgrad $x$ ergibt sich aus der SAHA-Gleichung für Edelgase in cgs-Einheiten zu

$$p \cdot \frac{x^2}{1-x^2} = \frac{4\,(kT)^{\frac{5}{2}} \cdot (2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right), \tag{4}$$

wo $m$ die Elektronenmasse und $U_i$ die effektive Ionisierungsspannung bedeutet.

Bei kleinem Ionisierungsgrad ($x \ll 1$) wird

$$n_e = A \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{2kT}\right) \tag{5}$$

mit

$$A = \frac{2\,(2\pi m)^{\frac{3}{4}}}{h^{\frac{3}{2}}} \cdot (kT)^{\frac{1}{4}}.$$

Bei hohem Ionisierungsgrad wird

$$n_e = \frac{p}{2kT}. \tag{6}$$

Die Elektronenbeweglichkeit ist gegeben durch [*20*], (S. 13).

$$b_e = \frac{\sqrt{2} \cdot e \cdot \lambda_e}{\sqrt{\pi \cdot kT \cdot m}}. \tag{7}$$

Die freie Weglänge $\lambda_e$ der Elektronen ergibt sich bei einfacher Ionisierung aus

$$\lambda_e = \frac{1}{NQ + N_+ Q_+}, \tag{8}$$

wobei $N$ die Zahl der neutralen Atome in $cm^3$; $Q$ ihr Wirkungsquerschnitt (RAMSAUER-Querschnitt) gegenüber Elektronen; $N_+$ die Zahl der Ionen im $cm^3$; $Q_+$ deren Wirkungsquerschnitt.

Letzterer berechnet sich gemäß der GVOSDOVER-Formel mit dem Korrekturfaktor $\eta$ von HÖCKER und SCHULZ [*10*] zu:

$$Q_+ = \frac{\pi \cdot e^4}{2\eta \cdot (kT)^2} \cdot \ln \frac{3kT}{2e^2 \cdot n_e^{\frac{1}{3}}}. \tag{9}$$

Bei kleinem Ionisierungsgrad ($x \ll 1$) ist $NQ > N_+ Q_+$ und daher

$$i_f = B_1 \cdot \frac{r^2 \cdot T^{\frac{3}{4}}}{d \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot Q} \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{2kT}\right) \cdot U_f \text{ [cgs]}, \tag{10}$$

wobei

$$B_1 = \frac{2 \cdot (2\pi)^{\frac{3}{4}} \cdot m^{\frac{1}{4}} \cdot e^2 \cdot k^{\frac{3}{4}}}{h^{\frac{3}{2}}} = 1870 \text{ [cgs]}.$$

Hieraus

$$\left.\begin{aligned} R_f &= \frac{d \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot Q}{B_1 \cdot r^2 \cdot T^{\frac{3}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{2 k T}\right)} \text{ [cgs]} \\ &= 0{,}95 \cdot 10^{12} \frac{d \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot Q}{r^2 \cdot T^{\frac{3}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{2 k T}\right)} \Omega \\ &(p \text{ in at}; \; r, d \text{ in cm}; \; Q \text{ in cm}^2). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Bei hohem Ionisierungsgrad ($x \to 1$) ist $NQ \ll N_+ Q_+$ und daher

$$b_e = \frac{2\sqrt{2}}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\eta \cdot (kT)^{\frac{3}{2}}}{n_e \cdot \sqrt{m} \cdot e^3 \cdot \ln \cdot \frac{3 kT}{2 e^2 \cdot n_e^{\frac{1}{3}}}} \text{ [cgs]}, \tag{12}$$

$$i_f = B_2 \cdot \frac{r^2 \cdot T^{\frac{3}{2}}}{d} \cdot U_f \text{ [cgs]}, \tag{13}$$

wobei

$$B_2 = \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\pi \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\eta \cdot k^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{m} \cdot e^2 \cdot \ln \frac{3 kT}{2 e^2 \cdot n_e^{\frac{1}{3}}}} = 3{,}75 \cdot 10^8 \cdot \frac{\eta}{\ln \frac{3 kT}{2 e^2 \cdot n_e^{\frac{1}{3}}}} \text{ [cgs]},$$

Hieraus

$$\left.\begin{aligned} R_f &= \frac{d}{B_2 \cdot r^2 \cdot T^{\frac{3}{2}}} \text{ [cgs]} = 2{,}4 \cdot 10^3 \frac{d}{r^2 \cdot T^{\frac{3}{2}}} \cdot \ln\left(894 \cdot \frac{T}{n_e^{\frac{1}{3}}}\right) \Omega \\ &(r, d \text{ in cm}; \; n_e \text{ im cm}^3). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Für mittlere Temperaturen ergibt sich nach Weizel und Rompe [*20*] (S. 80) und Weizel [*18*] (S. 641) für die Elektronenbeweglichkeit mit guter Näherung

$$b_e = \frac{U_i}{p} \cdot a. \tag{15}$$

Hierbei hat $a$ bei Quecksilber und Edelgasen ungefähr den Zahlenwert 100, wenn $p$ in at und $U_i$ in Elektronenvolt gemessen werden.

Damit wird

$$R_f = \frac{p \cdot d}{\pi r^2 \cdot n_e \cdot e U_i \cdot a} \text{ [}\Omega\text{]}. \tag{16}$$

Aus den Gln. (11), (14) und (16) erkennt man, daß der Funkenwiderstand $R_f$ wesentlich von den Dimensionen $(d, r)$ des Funkenkanals und von dessen Temperatur $T$ abhängt. Letztere kann wegen der Abstrahlung nicht beliebig hoch werden. Dies ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

Für die Energiebeziehung im Funken gilt in erster Näherung unter Vernachlässigung der Wärmeableitung

$$N_f = i_f \cdot U_f = S + \frac{d}{dt}(\pi r^2 d \cdot u). \tag{17}$$

Hierbei ist die innere Energie

$$u = (n \cdot \tfrac{3}{2} kT) + n_e \cdot e U_i + (n_a \cdot e U_a). \tag{18}$$

In unserem Fall überwiegt die Ionisierungsenergie $n_e \cdot e U_i$ die Anregungsenergie $(n_a \cdot e U_a)$ und die thermische Energie $(n \cdot \frac{3}{2} kT)$.

Die Strahlung des Funkens wurde in früheren Arbeiten [4], [6] experimentell ausgiebig untersucht.

Bei kleiner Temperatur ($< 5000°$ K) wird fast nur die Linienstrahlung des Entladungsgases emittiert gemäß [20], S. 18

$$S_1 = \pi r^2 \cdot d \cdot D_1 \cdot \frac{p}{T} \cdot \exp\left(-\frac{e U_a}{kT}\right). \tag{19}$$

$U_a$ ist die mittlere Anregungsspannung.

Bei höheren Temperaturen ($> 5000°$ K $< 30000°$ K) überwiegt das Kontinuum der Rekombinationsstrahlung und der Elektronenbremsstrahlung, das proportional dem Quadrat der Elektronenkonzentration ist. Bei geringem Ionisierungsgrad und thermischem Gleichgewicht beträgt die Kontinuumsstrahlung [16]

$$S_2 = \pi r^2 \cdot d \cdot D_2 \cdot p \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{kT}\right). \tag{20}$$

Bei hohem Ionisierungsgrad ($> 30000°$ K), genügend großer optischer Tiefe und thermischem Gleichgewicht wird die Strahlung des Funkenkanals einer quasischwarzen Strahlung zustreben mit

$$S_3 = 2\pi r d \cdot D_3 \cdot T^4. \tag{21}$$

Die außerhalb des Kanals meßbare Temperatur scheint nach den bisherigen Messungen eine Grenze bei etwa $50000°$ K zu haben.

Die Faktoren $D_1$, $D_2$, $D_3$ sind zu unbekannt für quantitative Berechnungen.

Legt man jedoch für die elektrische Leistung $N_f = i_f \cdot U_f$ die Gl. (10) zugrunde, für die Strahlung die Gl. (20), für die innere Energie die Elektronendichte der Gl. (5), so erhält man

$$\left.\begin{aligned} i_f \cdot \frac{\pi \cdot Q \cdot d^2 \cdot p^{\frac{1}{2}}}{B_1 \cdot \pi r^2 d \cdot T^{\frac{3}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{2kT}\right)} &= D_2 \cdot \pi r^2 d \cdot p \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{kT}\right) + \\ &+ \frac{d}{dt}\left\{A \cdot \pi r^2 d \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{2kT}\right) \cdot e U_i\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Daraus ersieht man, daß selbst bei größtmöglichstem Funkenstrom die rechte Seite mit der Temperatur stark zunimmt, die elektrische Leistung (linke Seite) stark abnimmt, die Temperatur also eine Grenze erreicht. Hinzu kommt die Ausdehnung des Funkenvolumens $\pi r^2 d$ durch die Trägerdiffusion und die Strahlungsdiffusion.

Qualitativ ergibt sich, daß die Funkentemperatur mit der Feldstärke im Entladungskanal zunimmt. Außerdem nimmt mit zunehmendem Kanalquerschnitt bei gleicher Strahlungsleistung die Temperatur ab. Bei Zunahme der elektrischen Leistung kann die Strahlungsleistung durch Temperaturerhöhung und Kanalausweitung vergrößert werden. Da die Diffusion mit der Temperatur zunimmt, hängt die Kanalausweitung von der Temperatur ab und spielt daher die ausschlaggebende Rolle. Bei nicht zu hoher Temperatur ist die Funkentemperatur eine Funktion der Funkenleistung pro Funkenvolumen.

Der Funkenwiderstand $R_f = \frac{d}{\pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e}$ ist wesentlich für den Charakter der Entladung. Bei Kapillarentladungen ist der Funkenquerschnitt $\pi r^2$ durch die Begrenzung des Entladungsgefäßes konstant. Der Funkenwiderstand ist daher nahezu konstant und nimmt nur zeitlich mit abnehmender Elektronendichte etwas zu. Ist er groß gegenüber der Impedanz $\omega L$ und dem äußeren Widerstand $R_i + R_a$ des Entladungskreises, so wird die Entladung aperiodisch und die Spannung $U_f$ am Funken ist nahezu gleich der Spannung am Kondensator.

Überwiegt die Impedanz $\omega L$ den Funkenwiderstand und die äußeren Widerstände, so ist der Strom im Entladungskreis durch die Impedanz gegeben und der Entladungsquerschnitt und die Elektronendichte stellen sich gemäß Gl. (1a) darnach ein bei der zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Spannung. Bei kurzen Entladungen in weiten Entladungsräumen spielt die Ausdehnung des Funkenkanals eine wesentliche Rolle. Diese Ausdehnung wollen wir daher im voraus behandeln.

Anschließend wollen wir dann diese Überlegungen anwenden auf die experimentellen Ergebnisse, von denen wir einige typische Fälle herausgreifen.

Dabei ergeben sich Näherungsgleichungen für den zeitlichen Ablauf des Funkens, die im II. Teil behandelt werden.

## § 3. Meßmethoden.

Zur Aufnahme des zeitlichen Ablaufes von Strom und Spannung an der Funkenstrecke wurde für Schwingungsdauern $> 10^{-5}$ sec ein 2-Strahl-Oszillograph mit 2 kV-Anodenspannung benützt [*14*]. Für Schwingungsdauern $< 10^{-5}$ sec bzw. zur Auflösung von Einzelheiten $< 10^{-6}$ sec wurde ein Hochspannungs-Kathodenstrahl-Oszollograph verwendet. Durch einen Zündimpuls über eine Funkenstrecke wird die Zeitablenkung ausgelöst und der Vorgang nach zeitlicher Verzögerung durch eine Wanderwellenleitung eingeleitet [*1*].

Die Spannung $U_f$ an der Funkenstrecke wurde unmittelbar an den Elektroden abgegriffen. Der Strom $i_f$ wurde durch einen Meßwiderstand im Entladungsstromkreis bestimmt, der klein im Verhältnis zum Gesamt-

widerstand war und wegen des Skineffektes und der Induktivität als bifilares Manganinband ausgebildet wurde. Außerdem kann der Strom auch durch Differenzieren der Spannung $U_a$ am Arbeitskondensator bestimmt werden gemäß $i_f = C \cdot \frac{dU_a}{dt}$.

Auf die Vermeidung magnetischer Einstreuung durch weitgehende Abschirmung war besonders zu achten.

Die Ausdehnung des leuchtenden Funkenkanals wurde nach einer schon früher beschriebenen Drehspiegelmethode [5] als die photometrisch meßbare äußere Begrenzung optisch gemessen.

Bei sehr kurzen Entladungen ($< 10^{-7}$ sec) wird der elektrisch leitende Funkenkanal kleiner sein als der optisch leuchtende Funkenkanal, und das Nachleuchten des letzteren wird noch andauern, wenn die elektrische Entladung schon zu Ende ist. Bei den von uns betrachteten stromstarken Entladungen, die länger als $10^{-7}$ sec dauern, dehnt sich der elektrische Funkenkanal sowohl nach dem Mechanismus der Strahlungsdiffusion als auch nach dem der ambipolaren Trägerdiffusion aus. Die Strahlungsdiffusion wird dadurch bewirkt, daß die unterhalb 150 mμ emittierte ultraviolette Strahlung des auf hohe Elektronentemperatur erhitzten Funkenkanals in den äußeren Schichten absorbiert wird und dort neue Anregung und Ionisation hervorruft. Dieser Prozeß wiederholt sich, bis das Strahlungsquantum nicht mehr absorbiert wird. Er dauert einige $10^{-8}$ sec.

Die ambipolare Trägerdiffusion entsteht infolge des Temperaturabfalles am Rande des Plasmas durch ein elektrisches Feld, das die Diffusion der Elektronen verzögert und diejenige der Ionen begünstigt, bis sie gleich werden. Die ambipolare Trägerdiffusion dauert wesentlich länger als die Strahlungsdiffusion (größenordnungsmäßig $10^{-5}$ sec).

Beide Ausdehnungsprozesse sind sehr stark abhängig von der Temperatur des Funkenkanals und damit von der jeweiligen spezifischen Funkenleistung. Hört die Energiezufuhr im Funkenkanal auf, so sinkt die Leistung und damit die Temperatur und die Ausdehnung kommt zum Stillstand. Wenn auch noch Entionisierung eintritt, so nimmt der elektrische Funkenquerschnitt ab.

Die Temperaturverteilung längs des Funkenquerschnittes läßt sich aus der optischen Strahlungsdichte ermitteln. Diese wurde schon in einer früheren Arbeit [4] besprochen!

Infolge des rechnerisch schwer erfaßbaren Temperaturabfalles am Rande des Funkenkanals läßt sich der Diffusionsprozeß schwer berechnen. Sowohl die Strahlungsdichte als auch die Elektronendichte nehmen nach außen hin ab. Der mittlere elektrische Funkenkanal mit gleichmäßig gedachter Elektronendichte ist daher kleiner als seiner äußeren optisch meßbaren Begrenzung entspricht.

Als erste Annäherung und zugleich als obere Grenze darf man jedoch annehmen, daß bei den von uns betrachteten stromstarken Entladungen besonders am Anfang der Entladung die Ausdehnung des elektrischen Funkenkanals zeitlich ähnlich verläuft wie die Ausbildung des optisch leuchtenden Funkenkanals, und einigermaßen übereinstimmt.

Abweichungen zwischen elektrischem und optisch leuchtendem Funkenkanal werden, besonders bei den kurzen Entladungen, am Ende der Entladung auftreten. Dieses interessiert uns jedoch weniger, da der hauptsächliche Energieumsatz am Anfang der Entladung erfolgt.

## § 4. Die zeitliche Ausdehnung des optisch leuchtenden Funkenkanals und seine Abhängigkeit von den Entladungsparametern.

Typische Beispiele für die Ausdehnung des leuchtenden Querschnittes eines Argonfunkens wurden schon früher veröffentlicht (G. GLASER [4], S. 79, 80).

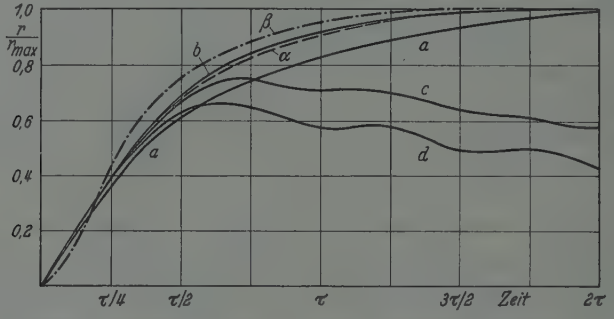



Fig. 1. Zeitliche Ausdehnung des Funkenkanals für verschiedene Entladungen a, b, c, d.

| Nr. | Schwingungsdauer $\tau$ in µsec | Spannung $U_0$ in kV | Kapazität $C$ in µF | Druck $p$ in at | Rechnerischer Angleich $\frac{1}{b_1 \tau}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a | 1 | 14 | 0,1 | 10 | 0,4 |
| b | 20 | 3 | 12 | 0,25 | 0,3 |
| c | 200 | 3 | 32 | 0,25 | 0,3 |
| d | 10 | 5 | 2 | 4 | 0,3 |

Kurve α (gestrichelt): Annäherung durch Gl. (23) mit $1/b_1 = 0{,}3\,\tau$. Kurve β (strichpunktiert): Annäherung durch Gl. (24) mit $1/b_2 = 0{,}15\,\tau$.

Trägt man für ganz verschiedene periodische Entladungen das Verhältnis $r/r_{max}$ von leuchtendem Funkenradius $r$ zur Zeit $t$ zum maximalen Funkenradius $r_{max}$ in Abhängigkeit von der Schwingungsdauer $\tau$ des Entladungskreises als Zeitmaß auf, so zeigen diese zeitlich reduzierten Ausdehnungskurven einen ähnlichen Verlauf, sofern keine merkliche Entionisierung stattfindet (Fig. 1 a, b). Der Funkenradius nimmt anfangs etwa linear zu und erreicht schon nach *einer* Schwingungsdauer nahezu seinen Grenzwert.

Bei längeren Entladungen (Fig. 1 c, d), besonders bei kleinem Verhältnis $C/L$ von Kapazität zu Induktivität, folgt infolge starker Abstrahlung bzw. Entionisierung der Funkenquerschnitt den periodischen Schwankungen der Funkenleistung (Temperatur) und nimmt ab, bevor der maximale Durchmesser erreicht ist.

Der experimentell gemessene Kurvenverlauf läßt sich recht gut angleichen durch die einfache Formel

$$\frac{r}{r_{\max}} = \sqrt{1 - (1 + b_1 t) \cdot \exp(-b_1 t)}. \tag{23}$$

Diese Funktion ist in Fig. 1, Kurve $\alpha$, für $1/b_1 = 0{,}3\ \tau$ gestrichelt eingezeichnet. Auch eignet sich als Näherung die Funktion

$$\frac{r}{r_{\max}} = \sqrt{1 - \left(1 + b_2 t + \frac{(b_2 t)^2}{2}\right) \cdot \exp(-b_2 t)}. \tag{24}$$

Sie ist für $b_2 = 2 b_1$ in Fig. 1, Kurve $\beta$, strichpunktiert aufgetragen. Sie unterscheidet sich von der Näherung gemäß Gl. (23) im wesentlichen nur am Anfang. Bei der rechnerischen Behandlung im II. Teil kommen wir auf diese Funktion zurück.

Dabei ergibt sich $r_{\max}$ aus

$$\pi d \cdot r_{\max}^2 = f \cdot \frac{\frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2}{n_e \cdot e U_i}. \tag{25}$$

Durch den Faktor $f$ wird die Energieabwanderung durch die Strahlung des Funkens berücksichtigt. Der Funkenwiderstand $R_f$ ist selbst abhängig vom Funkenquerschnitt gemäß

$$R_f = \frac{d}{\pi r_{\max}^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e}.$$

Ist $R_f \ll R$, dann erhält man durch Einsetzen von $R_f$

$$\pi r_{\max}^2 = \frac{U_0}{n_e \cdot e} \sqrt{\frac{f \cdot C}{2R \cdot b_e \cdot U_i}} = \frac{U_0}{n_e \cdot e U_i} \sqrt{\frac{f C p}{2R \cdot a}}. \tag{26a}$$

Für $n_e$ gilt Gl. (5) bzw. (6). Setzt man letztere für hohe Ionisierung mit $n_e = \frac{p}{2kT}$ als Näherung ein, so ergibt sich

$$\pi r_{\max}^2 = U_0 \cdot \frac{2kT}{e U_i} \sqrt{\frac{fC}{2pa \cdot R}}. \tag{26b}$$

Experimentell ergibt sich bei $R_f \ll R$, daß der Funkenquerschnitt nahezu unabhängig vom Elektrodenabstand $d$ ist. Ferner nimmt in Übereinstimmung mit Gl. (25) oder mit Gl. (26b), wenn $(R_i + R_a) \ll R_f$ und

$n_e = A \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right)$ ist, der Funkenradius etwa mit $p^{-\frac{1}{4}}$ ab, während der Funkenquerschnitt etwa proportional $\frac{1}{2} C U_0^2$ ist.

Bei Vergrößerung der Entladungsdauer durch Vergrößerung der Induktivität überwiegt die Abnahme des die Abstrahlung berücksichtigenden Faktors $f$ (siehe II. Teil), und die Zunahme des Außenwiderstandes den Einfluß (Abnahme) der Elektronendichte. Der maximale Funkenquerschnitt nimmt daher mit zunehmender Induktivität ab.

Bei Wasserstoff schwankt der Funkendurchmesser infolge der raschen Diffusion und Entionisierung auch bei kurzen Entladungen periodisch mit der elektrischen Leistung (siehe G. Glaser [4], S. 86). Seine Absolutgröße ist daher auch relativ größer als bei Argon.

Auch für andere Gase ergibt sich eine brauchbare Näherung an die Funktion der Gl. (23).

Zusammenfassend ergibt sich aus den Messungen, daß für Entladungen $> 10^{-6}$ sec die zeitliche Ausdehnung des Funkenkanals hauptsächlich eine Funktion der Entladungsdauer ist und daß der Einfluß von Diffusion und Entionisierung auf die Entladungsdauer dagegen zurücktritt. Die Absolutgröße des Funkendurchmessers hängt hauptsächlich von der elektrischen Funkenenergie $\frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2$ ab.

Auf eine rechnerische Erfassung der Funkenausdehnung kommen wir im II. Teil nochmals zurück.

## § 5. Die elektrische Funkenentladung in Kapillaren.

Wird die Ausdehnung des Funkenquerschnittes in einer Kapillare behindert, so wird auch die Leitfähigkeit durch den Funkenquerschnitt begrenzt, da die Temperatur durch die Abstrahlung begrenzt ist und daher in $i_f = \pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e\,\mathfrak{E}$ das Produkt $n_e \cdot b_e$ aus der Elektronendichte $n_e$ und der Elektronenbeweglichkeit $b_e$ nicht beliebig erhöht werden kann. Bei kleinen Kapillardurchmessern können daher gemäß Gl. (11) bzw. Gl. (14) die Funkenwiderstände so groß werden, daß sie die anderen Widerstände im Entladungskreis bei weitem überwiegen können.

Als Beispiel führen wir die Entladung in einer handelsüblichen Blitzröhrenkapillare von 4 mm Durchmesser und 30 cm Länge mit einer Xenon-Füllung von etwa $^1/_4$ at (Fig. 2, links) an. Die Ausdehnung des Funkenkanalradius ($r$) erreicht nach etwa 10 µsec die Kapillarwand (Fig. 2c links) und würde sich bei unbehinderter Ausdehnung auf ein Vielfaches des Kapillardurchmessers fortsetzen. Der Funkenwiderstand $R_f$ ist dabei so hoch (etwa 10 Ω), daß die Spannung $U_f$ am Funken nahezu gleich der Spannung am Arbeitskondensator ist. Die Entladung verläuft

wegen des hohen Funkenwiderstandes aperiodisch und hört auf, sobald $U_f$ die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Minimalspannung unterschreitet. Da der Druck in der gesamten Entladungs-

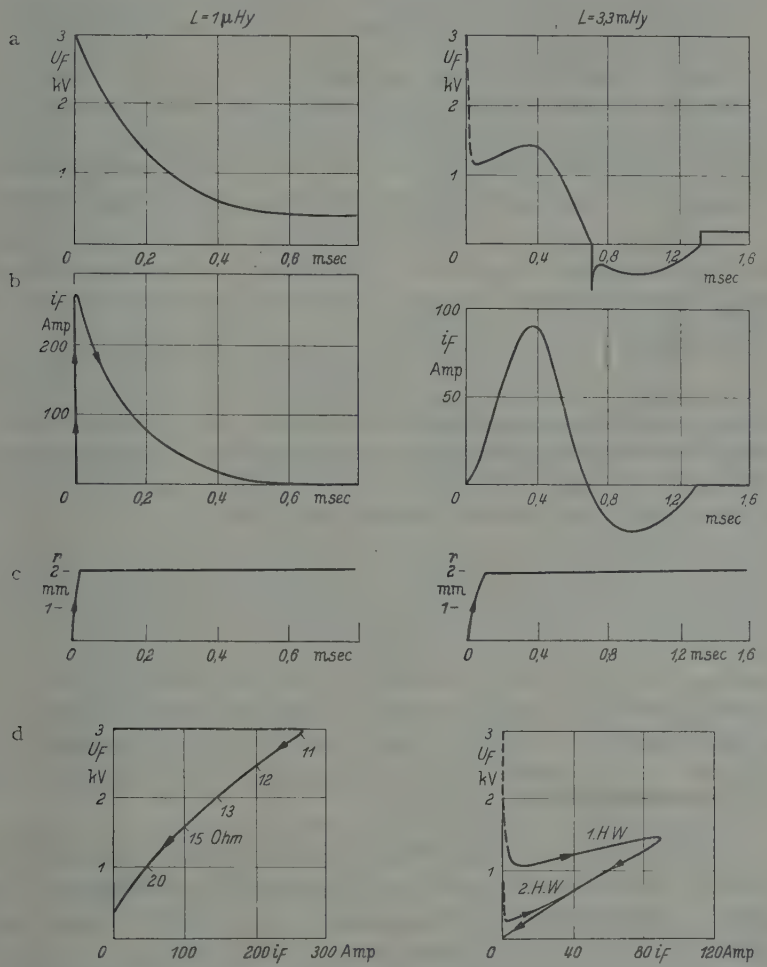



Fig. 2 a—d. Spannung $U_f$ am Funken, Funkenstrom $i_f$, Funkenradius $r$ in Abhängigkeit von der Entladungszeit, sowie Stromspannungscharakteristik bei einer Xenon-Blitzröhre. $r_{max} = 2$ mm; $p =$ etwa 200 Torr; $d = 300$ mm; 12 µF; 3 kV. Links $L = 1$ µHy; rechts: $L = 3{,}3$ mHy; $\tau = 1{,}3$ msec.

strecke durch die Aufheizung sehr stark ansteigt, erreicht diese minimale Bogenspannung einen beträchtlichen Wert, der dann als Restspannung $U_r$ meßbar wird. Der Strom $i_f$ im Funken nimmt anfänglich rasch mit der Ausdehnung des Funkenkanals zu und klingt nach Erreichung seines Höchstwertes exponentiell ab. Die Stromspannungscharakteristik ist

mit Ausnahme des Anfangs positiv mit einem erheblichen Funkenwiderstand, der infolge der zeitlichen Temperaturabnahme (Abnahme von $n_e$) etwas ansteigt. Die elektrische Leistung $N_f$ im Funken ist durch den hohen Funkenwiderstand begrenzt. Die Temperatur ist daher relativ niedrig und ergab sich aus optischen Messungen zu etwa 6000° K [7].

Wegen des hohen Funkenwiderstandes tritt eine periodische Entladung erst bei großer Zusatzinduktivität $L_a$ auf (Fig. 2 rechts). Der Strom ($i_f$) ist dann im wesentlichen durch die Impedanz $\omega L$ bestimmt und an der Funkenstrecke liegt nur ein Teil ($U_f$) der Gesamtspannung.

Infolge der langsamen Energiezufuhr (Temperaturanstieg) erreicht der Funkenwiderstand erst im Strommaximum seinen kleinsten Wert. Nach Nulldurchgang des Stromes ergibt sich an der Funkenstrecke eine kleine Spannungsspitze, die wir Wiedereinsatzspannung $U_w$ nennen wollen. Dabei ist noch keine Entionisierung erfolgt, so daß es sich nicht um eine Wiederzündung handelt. Dagegen kann das Plasma, besonders in der Nähe der Elektroden, lokalen Veränderungen unterworfen sein, die den erhöhten Spannungsbedarf bedingen. In der zweiten Halbperiode ist der Funkenwiderstand nahezu konstant. Nach dem zweiten Stromnulldurchgang hört die Entladung auf, da die Spannung am Kondensator kleiner wird als die Wiedereinsatzspannung $U_w$.

Der zeitliche Strom- und Spannungsverlauf in engen Entladungsröhren mit einer Füllung, bestehend aus Argon und 2% Stickstoff, wurde schon früher von Murphy und Edgerton [13] ausgiebig untersucht. Darnach nimmt der mittlere Funkenwiderstand $R_f$ stark mit zunehmendem Rohrdurchmesser ab und mit dem Elektrodenabstand $d$ zu. Die Zunahme von $R_f$ mit dem Druck ist nur sehr schwach, in Übereinstimmung mit Gl. (11) [bzw. Gl. (14)]. Der Einfluß von Kapazität und Spannung auf $R_f$ erklärt sich durch den starken Einfluß der durch die Leistung bestimmten Temperatur.

Eine quantitative Auswertung der Gl. (11) ist wegen der unsicheren Faktoren von $\exp\left(-\frac{e U_i}{k T}\right)$ und des Ramsauer-Querschnittes $Q$ nicht möglich. Eine Näherung des Funkenwiderstandes ergibt sich aus Gl. (14), obwohl diese nur für hohe und einfache Ionisierung gilt. In dieser Formel geht die Elektronendichte nur mit $\ln\left(894 \cdot \frac{T}{n_e^{\frac{1}{2}}}\right)$ ein. Beispielsweise erhält man aus Gl. (14) für $p = 0{,}2$ at, $d = 30$ cm, $T = 6000°$ K, $r = 0{,}2$ cm bei einer Elektronendichte von $4 \cdot 10^{14}$ cm$^{-3}$ einen Funkenwiderstand von 15,1 Ω, also unter Berücksichtigung der mittleren Temperaturangabe durchaus in der richtigen Größenordnung.

Funkenentladungen in Kapillaren erfolgen meist bei Verwendung von sog. Blitzröhren (vgl. [8]) ohne Zuschalten einer Selbstinduktion unter

aperiodischer Entladung. Man erkennt aus den obigen Ausführungen, daß man den Funkenwiderstand durch den Kapillardurchmesser in weiten Grenzen variieren kann. Die Funkendauer $t_f = \frac{RC}{2}$ ist vom Funkenwiderstand abhängig. Da meist $R_f \gg (R_i + R_a)$ ist, ist die elektrische Ausbeute $\eta_e$ nahezu $= 1$ und daher auch die optische Ausbeute hoch, obwohl bei langer Entladung Diffusionsverluste (Wärmeleitung) zu berücksichtigen sind. Die maximale elektrische Leistung bei der aperiodischen Entladung beträgt $N_{\max} = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{U_0^2}{R}$. Für hohe Impulsleistung wird man daher einen solch kleinen Funkenwiderstand anstreben $\left(R_f > (R_i + R_a)\right)$, daß man im aperiodischen Grenzfall arbeitet.

## § 6. Die elektrische Funkenladung bei freier Kanalausdehnung.

Die physikalischen Vorgänge charakterisieren wir am besten durch drei aufeinanderfolgende Zeitabschnitte.

Dabei gehen wir von dem anfänglichen Durchschlagskanal aus, der einen kleinen Radius (bei 10 at $< 0{,}1$ mm) hat und daher trotz des hohen Ionisierungsgrades einen hohen Widerstand von größenordnungsmäßig 100 Ω hat. Dabei ist die Entladung meist aperiodisch. Nahezu die gesamte Spannung liegt an der Funkenstrecke. Bei zunächst etwa gleichbleibender hoher Temperatur dehnt sich nun der Funkenkanal aus. Der Funkenwiderstand nimmt dabei in erster Näherung indirekt proportional zum Querschnitt des Funkenkanals ab, so daß die Entladung meist nach kurzer Zeit in die periodische Entladung übergeht.

Im zweiten Zeitabschnitt hat der Funkenwiderstand seinen Minimalwert erreicht und ändert sich nur wenig. Wir charakterisieren diesen Abschnitt mit $R_f = R_{f\min} = \text{const}$. Meist ist $R = (R_{f\min} + R_i + R_a) < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ und daher die Entladung periodisch. Der Strom ist dann im wesentlichen durch die Impedanz $\omega L$ des Entladungskreises bestimmt. Dabei geht eine um so größere Teilspannung auf die Induktivität und die unvermeidlichen Widerstände $(R_i + R_a)$ über, je kleiner $R_f$ gegenüber $\omega L$ bzw. $(R_i + R_a)$ ist. Die zunächst fast sinusförmige Spannung $U_f$ am Funken nimmt zeitlich ab bis sie unter deutlicher Abweichung von der Sinusform den zur Aufrechterhaltung der Entladung nötigen Wert der (fast konstanten) Bogenspannung $U_b$ erreicht hat.

Diesen dritten und zeitlich letzten Zeitabschnitt charakterisieren wir durch $U_f = U_b = \text{const}$. Hierbei kann der durch die Parameter des Entladungskreises bedingte Strom im Funken auch bei niederer Feldstärke durch Vergrößerung von Elektronendichte und Funkenquerschnitt, also veränderlicher Leitfähigkeit erreicht werden. Die dabei notwendige

Spannung $U_f$ am Funken ist nahezu konstant und ähnlich abhängig von Druck und Elektrodenabstand, wie es von der Wechselstrombogenentladung her bekannt ist mit der Bogenspannung $U_b$.

Diese drei Abschnitte erkennen wir bei fast allen Funkenentladungen. Der erste Zeitabschnitt ist meist sehr kurz und liegt meist innerhalb der ersten Viertelschwingungsdauer. Der zweite Abschnitt überwiegt zeitlich bei den Entladungen mit großem Verhältnis $\sqrt{C/L}$, also kleiner Induktivität. Der dritte Abschnitt wird bei letzteren allenfalls zum Schluß erreicht, während er für die Entladungen mit hoher Induktivität charakteristisch ist und zeitlich überwiegt.

In Fig. 3a und b sind für zwei typische Fälle Strom $i_f$, Spannung $U_f$, Funkenleistung $N_f$, optische Leistung $J_0$ (relativ), Funkenwiderstand $R_f$ und Funkenradius $r$ in ihrem zeitlichen Ablauf, sowie die Stromspannungscharakteristik für Niederdruckentladungen ($<1$ at) dargestellt. Als Zeiteinheit wurde jeweils die Schwingungsdauer $\tau$ der Entladung gewählt. Bei Hochdruckentladungen ($<1$ at) erhält man prinzipiell dieselben Verhältnisse (siehe F. Brüninghaus [1] und G. Glaser [6]).

Der Übergang zur periodischen Entladung während des ersten Zeitabschnittes erfolgt im Verhältnis zur Schwingungsdauer um so rascher, je kleiner das Verhältnis von $\sqrt{C/L}$ ist und je kleiner der Elektrodenabstand und damit der Funkenwiderstand ist. Die Spannung $U_f$ am Funken ist im ersten und zweiten Entladungsabschnitt um so größer, je größer die Kondensatorspannung, das Verhältnis $\sqrt{C/L}$ und der Funkenwiderstand $R_f$ ist. Die Spannung $U_f$ am Funken ist am Anfang jeder Halbwelle größer als am Ende, da nach dem Stromnulldurchgang die Funkentemperatur und damit die Leitfähigkeit kleiner ist. Der Scheitelwert der Spannung $U_f$ am Funken nimmt von Periode zu Periode nahezu linear ab bis zur Erreichung der Bogenspannung $U_b$. Am Ende der Entladung, besonders bei hoher Induktivität, hohem Druck und kleiner Stromstärke, ergeben sich nach dem Stromnulldurchgang Wiedereinsatzspitzen. Der Funke erlischt plötzlich, wenn die Spannung am Kondensator nach einem Stromdurchgang kleiner wird als die Wiedereinsatzspitze, bzw. die Bogenspannung $U_b$.

Der Druckeinfluß auf $U_f$ ist gering bei gleichem Produkt $pd$ von Druck $p$ und Elektrodenabstand $d$.

Bei (langsamer) Entladung mit hoher Selbstinduktion und kleiner Kapazität, also kleinem $\sqrt{C/L}$ schwankt die Ausdehnung des Funkenkanals periodisch zugleich mit einer periodischen Vergrößerung der Elektronendichte, so daß sich die nahezu konstante Bogenspannung $U_b$ rasch einstellt. Dabei wird durch die Aufheizung der Elektroden je nach der Elektronenemission des Kathodenmaterials der Kathodenfall

beeinflußt. Diese für die Spektralanalyse interessierenden Fälle der Entladung mit hoher Induktivität wurden schon von KAISER und

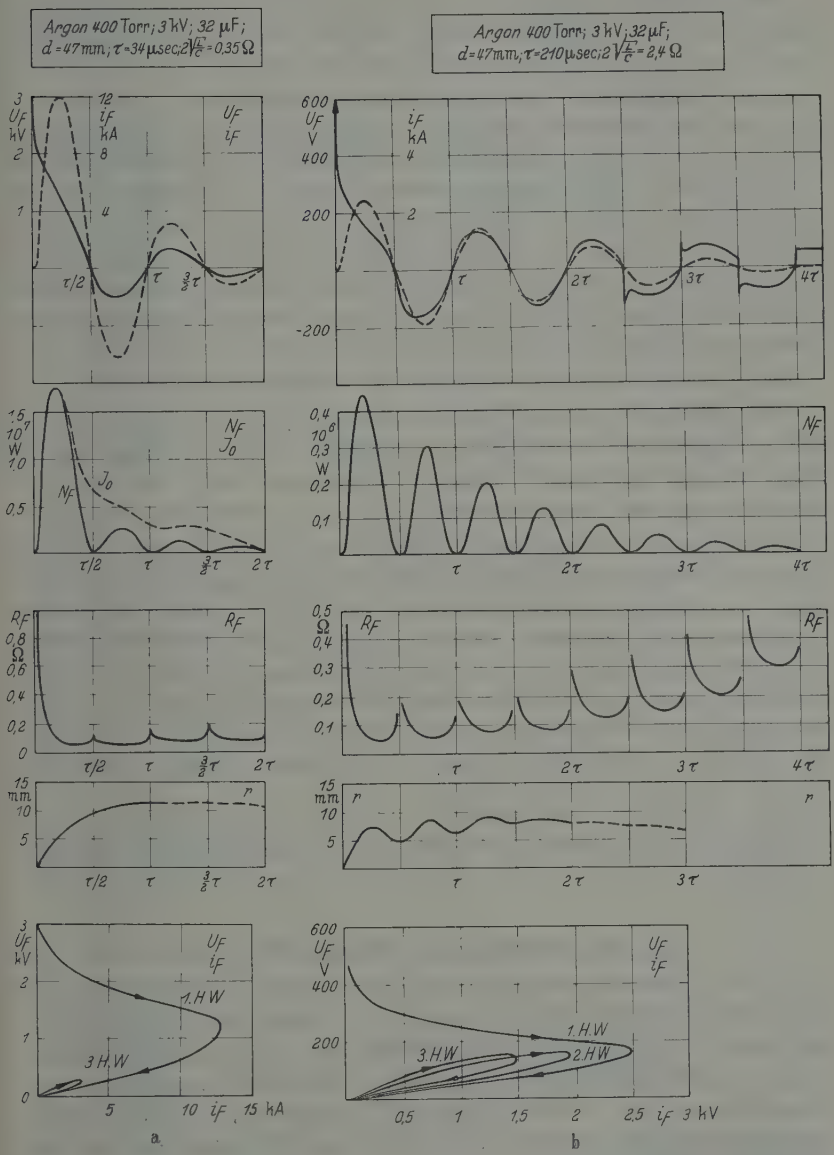



Fig. 3 a u. b. Spannung $U_f$, Strom $i_f$, elektrische Leistung $N_f$, optische Leistung $J_0$ (relativ, gestrichelt), Funkenwiderstand $R_f$, Funkenradius $r$ in Abhängigkeit von der Zeit in Einheiten der Schwingungsdauer $\tau$ sowie Stromspannungscharakteristik bei Argon-Niederdruck-Funkenentladungen verschiedener Entladungsdauer.

Wallraff [11], [12], [17], sowie von v. Calker und Maas [2] ausgiebig untersucht.

Bei allen Entladungen ist der Strom $i_f$ in allen Zeitabschnitten nahezu sinusförmig. Die Dämpfung ist bei kleinem Außenwiderstand nahezu linear bis zum plötzlichen Aufhören der Entladung.

Das Verhältnis $U_f/i_f$, abgekürzt Funkenwiderstand $R_f$, nimmt während der ersten Halbwelle sehr stark zeitlich ab (etwa proportional $1/t^2$) und nimmt dann nach Erreichung seines Minimums von Periode zu Periode zu. Nach dem Nulldurchgang und am Anfang jeder Halbwelle ist $R_f$ größer, da hierbei die Elektronendichte (Temperatur) und bei langen Entladungen infolge Entionisierung auch der Kanalquerschnitt kleiner ist. Die Charakteristik ist anfangs negativ, wird aber bei den stromstarken Entladungen dann positiv. Nur bei langdauernden Entladungen und solchen mit Wiedereinsatzspitzen wiederholt sich der Übergang von negativer zu positiver Charakteristik am Anfang der Halbwelle.

Die elektrische Leistung $N_f$ ist in der ersten Halbwelle weitaus am größten und nimmt besonders bei Entladungen mit großem $\sqrt{C/L}$ zeitlich rasch ab. Der Absolutwert ist proportional zum Quadrat der Kondensatorspannung und dem Verhältnis $\sqrt{C/L}$.

Die optische Ausstrahlung $J_0$ ist träger als die elektrische Leistung. Einerseits erfordert die Ausbildung der Strahlung durch den Mechanismus der Strahlungsdiffusion endliche Zeit und anderseits klingt die Strahlung nicht so rasch ab. Diese optische Trägheit macht sich besonders bei Entladungszeiten $< 10^{-6}$ sec bemerkbar (vgl. auch [4]). Die Strahlungsstärke ist bei nicht zu hohen Funkentemperaturen proportional dem Druck $p$ gemäß Gl. (20). Für die eingesetzte elektrische Energie $E = \int N_f \, dt$ gilt mit guter Näherung die einfache Beziehung $E = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2$.

Die rechnerische Erfassung bei freier Kanalausdehnung ist in Teil II durchgeführt.

## § 7. Entladung bei Wasserstoff.

Hierbei ist die Diffusion besonders rasch, so daß sich der Funkenquerschnitt sehr schnell ausdehnt (loc. cit. [4]). Infolge der raschen Abkühlung zeigen sich nach dem Stromnulldurchgang leicht Wiedereinsatzspitzen. Außerdem ist dadurch am Anfang jeder Halbperiode der Funkenwiderstand und daher die Spannung merklich größer als am Ende. Infolge der raschen Diffusion kann sich die Ausdehnung des Funkenquerschnittes der Stromänderung leicht anpassen, so daß der dritte Abschnitt mit konstanter Bogenspannung rascher erreicht wird. Die Fig. 4a und b zeigen zwei typische Beispiele.

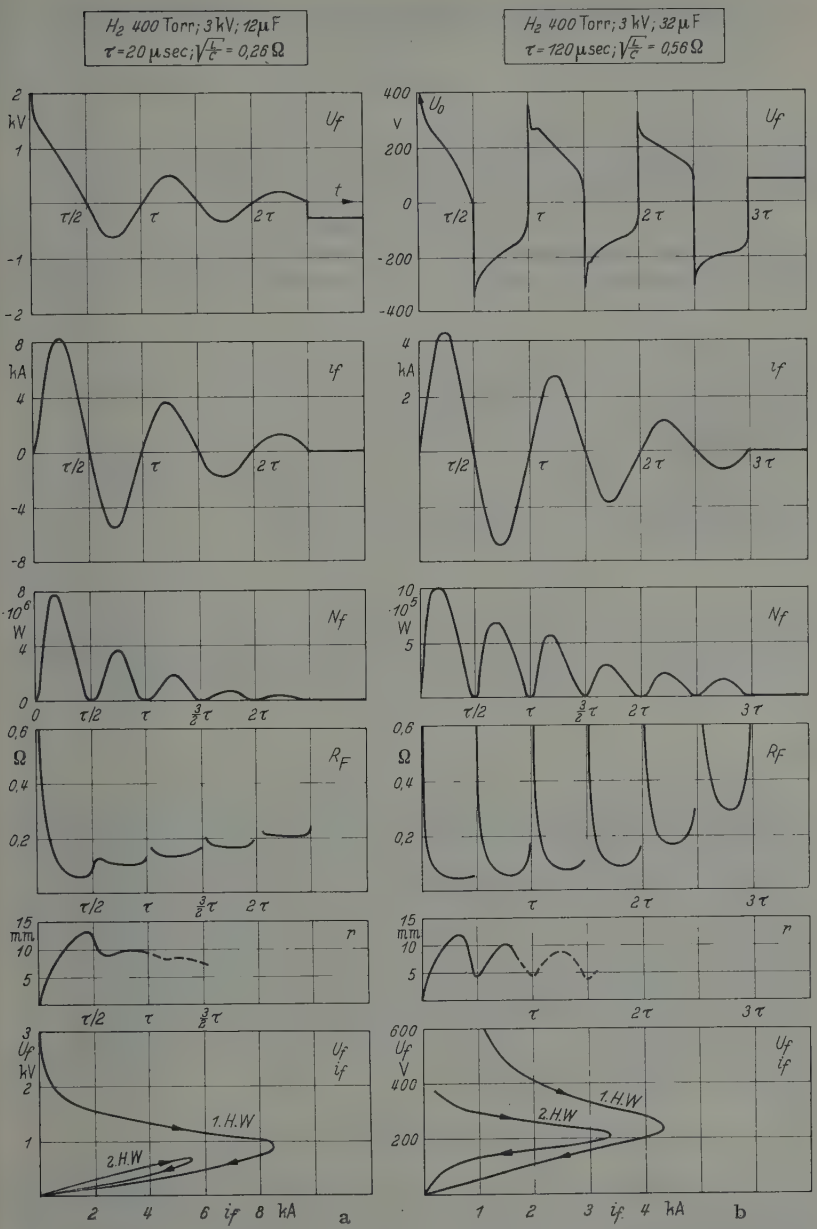



Fig. 4 a u. b. Spannung $U_f$, Strom $i_f$, Leistung $N_f$, Funkenwiderstand $R_f$, Funkenradius $r$ und Stromspannungscharakteristik bei Wasserstoff-Niederdruck-Funkenentladungen mit verschiedener Entladungsdauer.

## II. Teil. Rechnerische Erfassung der Funkentladungen.

Von

G. GLASER.

Es werden Näherungslösungen für Strom, Spannung und Leistung im Funken angegeben. Parameter sind dabei die Faktoren $R\sqrt{C/L}$ und $R_f\sqrt{C/L}$, wobei $R$ der Gesamtwiderstand, $R_f$ der Funkenwiderstand, $C$ die Kapazität und $L$ die Induktivität des Entladungskreises ist.

Dabei werden für den Funkenwiderstand $R_f$ in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen Näherungen gewählt, die die Funkenausdehnung und Ausstrahlung berücksichtigen.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse des I. Teiles werden Näherungen für Funkenstrom $i_f$, Spannung $U_f$ an der Funkenstrecke, Funkenleistung $N_f$ und Funkenwiderstand $R_f$ aufgestellt.

Die Differentialgleichung für die Entladung des aus Kapazität $C$, Gesamtinduktivität $L = L_i + L_a$ und des Gesamtwiderstandes $R = R_f + R_i + R_a$ bestehenden Entladungskreises lautet:

$$L \cdot \frac{di}{dt} + R \cdot i + \frac{1}{C} \cdot \int i\,dt = 0. \tag{27}$$

Dabei bedeutet $R_f$ den Funkenwiderstand und $R_i + R_a$ die OHMschen Widerstände von Zuleitungen und zusätzlichen Widerständen.

$$R_f = \frac{d}{\pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e \cdot e}. \tag{2}$$

WEIZEL und ROMPE [*18*], [*19*] haben den Fall der kurzen Funkenentladung *ohne* Ausdehnung und *ohne* Ausstrahlung eingehend theoretisch behandelt. Während letztere den Funkenwiderstand in das Gleichungssystem einbeziehen, nehmen wir für den zeitlich und räumlich veränderlichen Funkenwiderstand $R_f$ von Fall zu Fall spezielle, aus den experimentellen Untersuchungen sich ergebende Näherungen an, bei denen die Ausdehnung $\pi r^2$ des Funkens, die Funkentemperatur und die Ausstrahlung berücksichtigt werden müssen und lösen damit die Differentialgleichung (27). Die Ergebnisse werden mit denjenigen von WEIZEL und ROMPE verglichen.

### § 8. Funkenentladung in Kapillaren.

Mit guter, praktischer Näherung gilt hierfür $R_f$ = konstant (siehe § 5). Die Absolutgröße des Funkenwiderstandes $R_f$ ergibt sich aus den Gln. (11) bzw. (14) bzw. (16). Da jedoch in diesen Formeln die unbekannten Größen von RAMSAUER-Querschnitt $Q$, Funkentemperatur $T$, Beweglichkeit $b_e$ eingehen, eignen sich diese Formeln zur quantitativen

Auswertung und zur Extrapolation *nur* unter Verwendung gemessener Funkenwiderstände bei den verschiedenen Gasen.

*a) Aperiodische Entladung.*

$$R = (R_f + R_i + R_a) > 2\sqrt{L/C}$$

$$i = \frac{U_0}{R \cdot \beta}\left[\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)\right], \tag{28}$$

$$U_f = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{U_0}{\beta} \cdot \left[\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)\right]. \tag{29}$$

Hierbei ist

$$\lambda_1 = \frac{R}{2L}(1-\beta) \to \frac{1}{RC}$$

$$\lambda_2 = \frac{R}{2L}(1+\beta) \to \frac{R}{L}$$

$$\beta = \sqrt{1 - \frac{4L}{R^2 C}}.$$

Am Anfang der Entladung ist (abgesehen von der Ausdehnung des Funkens) $i_f \to \frac{U_0}{L} t$.

Für typische Kapillarentladungen ohne Zusatzinduktivität $L_a$ ist $R_f \gg (R_i + R_a)$ und $R \gg 2\sqrt{L/C}$.

Dann ergibt sich die Näherung

$$i_f = \frac{U_0}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) - \frac{U_0}{R} \cdot \exp\left(-\frac{R}{L} t\right). \tag{30}$$

Das zweite Glied ist schon unmittelbar nach der Entladung zu vernachlässigen.

Bei $U_f$ muß noch ein Glied hinzugefügt werden, das der Restspannung $U_r$ Rechnung trägt (siehe §5).

Als praktische Näherung ergibt sich

$$U_f = \frac{R_f}{R} \cdot U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) + U_r\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)\right). \tag{31}$$

Die Funkenleistung beträgt in erster Näherung

$$N_f = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{U_0^2}{R} \cdot \exp\left(-\frac{2t}{RC}\right). \tag{32}$$

Die Funkenenergie ist

$$E_f = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C (U_0^2 - U_r^2) \to \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2. \tag{33}$$

*b) Periodische Entladung, große Zusatzinduktivität.* Am Anfang der Entladung dehnt sich der Funke bis zur Kapillarwand aus. Während-

dessen nimmt der Funkenwiderstand $R_f$ von hohen Werten auf den nahezu konstanten Wert ab, um darnach wieder langsam zuzunehmen. Nach dem kurzen aperiodischen Anfang ist $R = (R_f + R_i + R_a) < 2\sqrt{L/C}$.

Der Funkenstrom $i_f$ ist dann im wesentlichen durch die Impedanz $\omega L$ bestimmt und beträgt

$$i_f = U_0 \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{R}{2L} t\right) \cdot \sin \omega t, \tag{34}$$

hierbei ist

$$\omega = \frac{\alpha}{\sqrt{CL}}; \qquad \alpha = \sqrt{1 - \frac{R^2 C}{4L}}.$$

Für die Spannung $U_f$ am Funken gilt:

$$U_f = i_f \cdot R_f. \tag{35}$$

Funkenleistung:

$$N_f = \frac{1}{2} C U_0^2 \cdot \frac{2 \cdot R_f}{L \cdot \alpha^2} \cdot \exp\left(-\frac{R}{L} t\right) \cdot \sin^2 \omega t. \tag{36}$$

Funkenenergie:

$$E_f = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2. \tag{37}$$

Bei diesen Näherungen wurde die schwer erfaßbare Wiedereinsatzspannung $U_w$ am Anfang der Halbwellen (gegen Ende der Entladung), die Veränderung des Funkenwiderstandes $R_f$ am Ende der Entladung (sobald $n_e \cdot b_e$ nicht mehr konstant ist) und die dadurch entstehende Abweichung von der Sinusform nicht berücksichtigt.

## § 9. Freie Entladung.

Gemäß den Ergebnissen des §6 setzen wir bei den Näherungslösungen voraus, daß der Funkenwiderstand $R_f$ mit der Ausdehnung des Funkenkanals nach einer (später zu begründenden) Funktion auf einen Minimalwert $R_{f\min}$ abnimmt und daß dieser Wert bekannt oder berechenbar ist. $R_{f\min}$ hängt von der Größe des Funkenkanals und von der Ausstrahlung ab; dies wird in §10 und §11 erörtert.

Da der Funkenwiderstand $R_f$ zeitlich veränderlich ist, erhält man durch Differenzieren der Differentialgleichung (27).

$$L \cdot \frac{d^2 i}{dt^2} + R(t) \cdot \frac{di}{dt} + \left[\frac{1}{C} + \frac{d}{di}\left(R(t)\right)\right] \cdot i = 0. \tag{38}$$

### *1. Entladungsabschnitt.*

Während sich hierbei der Funkenquerschnitt ausdehnt, nimmt der Funkenwiderstand von einem hohen, durch die Plasmaenergie des primären Durchschlagkanals bedingten Wert auf $R_{f\min}$ ab.

a) Am Anfang der Entladung ist der Funkenwiderstand so groß, daß die Entladung aperiodisch ist und auch die Induktivität vernachlässigt

werden kann. Da, wie wir in §10 feststellen werden, die Ausstrahlung am Anfang der Ausdehnung des Funkenkanals keine große Rolle spielt, können hierfür Näherungen berechnet werden, wie sie beispielsweise bei Weizel und Rompe [20], S. 75—86, und bei Weizel [18] ausgeführt sind. Wir kommen in §10 auf die strenge Erfassung zurück, doch geht hierbei die unbekannte Plasmaenergie des primären Funkenkanals nach dem Durchschlag ein.

Bei unseren Näherungslösungen gehen wir daher von den experimentellen Ergebnissen aus. Darnach ist zunächst die Funkentemperatur und daher $n_e \cdot b_e$ nahezu konstant, so daß der Funkenwiderstand indirekt proportional zum Funkenquerschnitt ist, für den am Anfang, zeitlich gemittelt, die *experimentelle Näherung* gemäß Gl. (23) gilt:

$$\frac{\pi r^2}{\pi r_{\max}^2} = \frac{b_1^2}{2} t^2 \tag{39}$$

$$R_f = R_{f\min} \cdot \frac{r_{\max}^2}{r^2} = \frac{2 R_{f\min}}{b_1^2} \cdot \frac{1}{t^2} = \frac{\varkappa}{t^2}. \tag{40}$$

Solange am Anfang $R_f \gg 2\sqrt{L/C}$ und $R_f \gg (R_i + R_a)$ ist, erhält man

$$i_f = \frac{U_0}{\varkappa} t^2 \cdot \exp\left(-\frac{t^3}{3\varkappa C}\right), \tag{41}$$

$$U_f = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t^3}{3\varkappa C}\right). \tag{42}$$

Die Spannung $U_f$ am Funken fällt nach anfänglicher Konstanz rasch ab, während der Funkenstrom anfangs etwa parabolisch zunimmt.

b) Außerhalb des Entladungsbeginnes muß auch die Induktivität berücksichtigt werden. Solange $R(t) = (R_f(t) + R_i + R_a) > 2\sqrt{L/C}$ ist, können als Näherungen die Beziehungen der Gl. (28) und (29) für die aperiodische Entladung benützt werden, jedoch mit variablem Widerstand $R(t)$.

c) Sobald $R(t) < 2\sqrt{L/C}$ wird, gelten die Beziehungen (34), (35) für die periodische Entladung, zunächst unter Berücksichtigung des veränderlichen Funkenwiderstandes, bis dann im zweiten Entladungsabschnitt $R_f = R_{f\min} =$ konstant wird.

Hierfür bewähren sich folgende Näherungen:

$$i_f = U_2 \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \exp\left(-R\sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{\omega t'}{2\alpha}\right) \cdot \sin \omega t', \tag{43}$$

$$U_f = R_f(t) \cdot i_f, \tag{44}$$

$$\omega = \alpha \cdot \omega_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{LC}}; \qquad \alpha = \sqrt{1 - \frac{R^2 C}{4L}}; \qquad R = R_f(t) + R_i + R_a.$$

Die Spannung $U_2$ ergibt sich durch Anschluß an den aperiodischen Entladungsabschnitt $a$, $b$. In erster Näherung ergibt sich $U_2 = U_0$. Durch

den aperiodischen Zeitabschnitt wird der zeitliche Ablauf um die Zeit $(t'-t)=\frac{\Psi}{\omega}$ gedehnt. $\Psi$ ist um so größer, je größer $R\sqrt{\frac{C}{L}}$ ist.

Für die Funkenleistung erhält man:

$$N_f = U_2^2 \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{1}{\alpha^2} \cdot R_f \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \exp\left(-R\sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{\omega t'}{\alpha}\right) \cdot \sin^2 \omega t' \qquad (45\,a)$$

oder

$$N_f = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_2^2 \cdot \frac{2\omega_0}{\alpha^2} \cdot R \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \exp\left(-R\sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{\omega t'}{\alpha}\right) \cdot \sin^2 \omega t', \qquad (45\,b)$$

*2. Entladungsabschnitt.*

Hierfür setzen wir $R_f = R_{f\min} = \text{const}$.

Dies bedeutet, daß das Produkt $\pi r^2 \cdot n_e \cdot b_e$ konstant ist. Dies trifft nur in einem beschränkten Zeitabschnitt zu, da $n_e \cdot b_e$ mit der Funkentemperatur abnimmt.

In diesem Zeitabschnitt gelten für den meist periodischen Fall die Gln. (43) bis (45) mit $R_f(t) = R_{f\min} = \text{const}$.

Darnach nimmt $R_f$ wieder zu und schwankt periodisch mit der Frequenz.

Im 3. Abschnitt wird der durch den Entladungskreis gegebene Funkenstrom durch periodische Veränderungen des Funkenwiderstandes erreicht, ohne daß die Spannung am Funken sich wesentlich ändert. Dieser Entladungsabschnitt wird um so früher erreicht, je kleiner $R\sqrt{C/L}$ ist.

*3. Entladungsabschnitt.*

Hierfür wird $U_f = U_b = \text{const}$.

Dieser Fall ist typisch für Entladungen mit kleinem $\sqrt{C/L}$. Er wurde von KAISER [*11*] eingehend rechnerisch behandelt und von KAISER und WALLRAFF [*12*], [*17*] auch experimentell ausgiebig untersucht.

Meist ist $U_b \ll U_0$ und dann genügen folgende Näherungen:

$$i_f = U_3 \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{R}{2L} t'\right) \cdot \sin \omega t' \qquad (46)$$

$$|U_f| = |U_b| = \text{const.},$$

$$N_f = U_b \cdot i_f = \frac{1}{2} C U_3^2 \cdot \frac{2U_b}{U_3} \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{LC}} \cdot \exp\left(-\frac{R}{2L} t'\right) \cdot \sin \omega t', \qquad (47)$$

$$E_f = \frac{2U_b}{U_3} \cdot \frac{1+\exp(-\gamma\pi)}{1-\exp(-\gamma\pi)} \cdot \frac{1}{2} C U_3^2; \quad \gamma = \frac{R}{2\omega L}. \qquad (48)$$

Die Spannung $U_3$ ergibt sich durch Anschluß an den 1. und 2. Entladungsabschnitt. Als erste Näherung kann man $U_3 = U_0$ setzen.

Aus diesen Näherungslösungen ergibt sich, daß der Entladungsablauf für alle Entladungen mit gleichem $R_{f\min}\sqrt{C/L}$ und gleichem $R \cdot \sqrt{C/L}$ gleich ist.

Diese Näherungen wurden in Fig. 5 a—d für die wesentlichsten Entladungstypen bei den ersten zwei Halbwellen dargestellt. Parameter sind der Funkenwiderstand $R_{f\min}$ und der Außenwiderstand $(R_i + R_a)$.

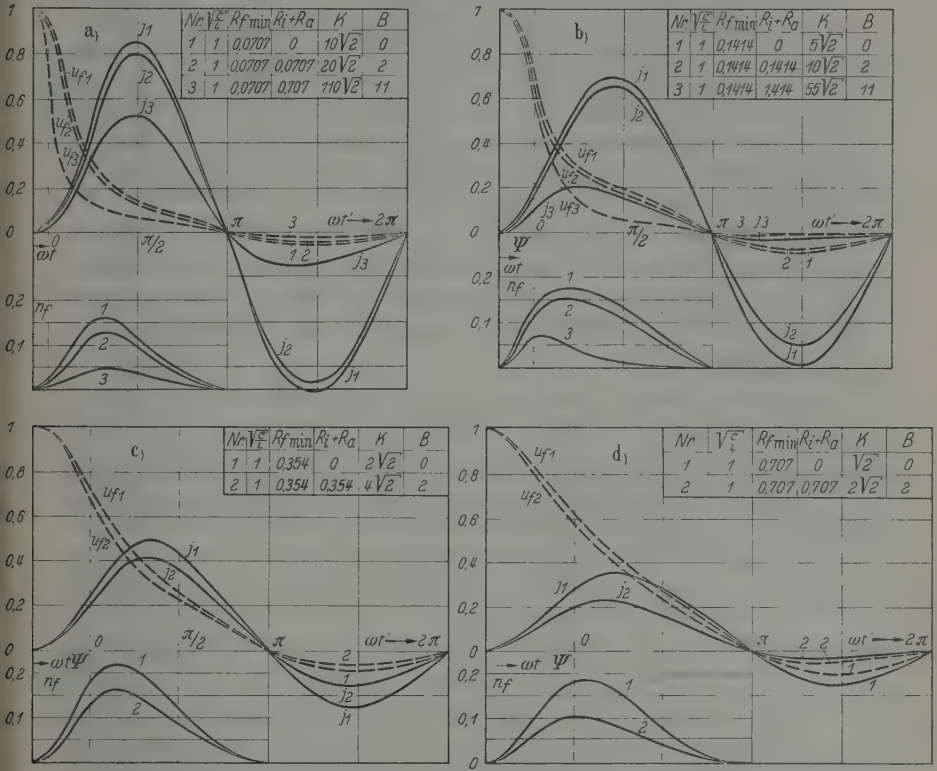



Fig. 5 a—d. Zeitlicher Verlauf von reduzierter Spannung $u_f = U_f/U_0$; von reduziertem Strom $j_f = \frac{i_f}{U_0\sqrt{C/L}}$; von reduzierter Leistung $n_f = \frac{N_f}{U_0^2\sqrt{C/L}}$ für Funkenentladungen mit verschiedenen Werten von $R_{f\min}\cdot\sqrt{\frac{C}{L}}$ und verschiedenem Verhältnis von $\frac{R_i+R_a}{R_f}$. Hierbei ist $\omega = \frac{\alpha}{\sqrt{LC}}$ mit $\alpha = \sqrt{1-\frac{R^2C}{4L}}$.

Um alle Funkenentladungen zu erfassen, sind folgende dimensionslose Größen eingeführt:

Strom
$$j_f = \frac{i_f}{U_0\cdot\sqrt{\frac{C}{L}}}, \tag{49}$$

Spannung
$$u_f = \frac{U_f}{U_0}, \tag{50}$$

Leistung
$$n_f = \frac{N}{U_0^2\sqrt{\frac{C}{L}}}. \tag{51}$$

Die Leistung ist nur in der ersten Halbperiode aufgetragen, da sie darnach auf unwesentliche Werte abnimmt.

Als Zeitmaß ist $\omega t = 2\pi \frac{t}{\tau}$ gewählt mit $\omega = \alpha\omega_0 = \frac{\sqrt{1 - \frac{R^2 C}{4L}}}{\sqrt{LC}}$.

Die erste Halbperiode ist wegen des anfänglichen aperiodischen Ablaufes um den Betrag $\omega t = \Psi$ gedehnt.

So erhält man für alle Entladungen mit gleichem Verhältnis von $R\sqrt{C/L}$ und $R_f\sqrt{C/L}$ gleichen Strom-Spannungs- und Leistungsverlauf. Voraussetzung ist allerdings gleichartige zeitliche Veränderung des Funkenwiderstandes $R_f$ (siehe §10 und 11).

Zum Vergleich mit den Berechnungen von WEIZEL [*18*] sind die dort eingeführten Parameter $K$ und $B$ eingetragen, mit denen die Funkenentladungen *ohne* Ausstrahlung erfaßt werden können. Wie später in §11 ausgeführt wird, erhält man für den minimalen Funkenwiderstand in erster Näherung:

$$\frac{R^2_{f\min}}{R} = \frac{\Theta}{fC} \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{d^2}{U_0^2} \cdot \frac{2p}{a} . \tag{52}$$

Der Faktor $f$ berücksichtigt den Einfluß der Ausstrahlung und beträgt $= 1$, wenn die Ausstrahlung vernachlässigt wird. Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$(R_i + R_a) = \Theta \cdot \frac{B}{C} , \tag{53}$$

$$(R_i + R_a) \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} = \frac{B}{K} , \tag{54}$$

$$\frac{R_{f\min}}{R_i + R_a} = \frac{1}{f \cdot B}\left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + f \cdot B}\right), \tag{55}$$

$$(R_{f\min} + R_i + R_a) \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} = \frac{B + \frac{1}{f}\left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + f \cdot b}\right)}{K} . \tag{56}$$

Die Übereinstimmung mit den Berechnungen von WEIZEL [*18*] ist bemerkenswert und dadurch verständlich, daß bei WEIZEL bei der inneren Energie des Funkenkanals $\pi r^2 d \cdot u$ das Funkenvolumen $\pi r^2 d$ konstant gesetzt wird und die Energiedichte $u$ mit der Temperatur veränderlich ist, hier jedoch $u$ konstant gesetzt wird und $\pi r^2$ veränderlich ist. Außerdem spielt am Anfang der Entladung die Ausstrahlung keine wesentliche Rolle. Bei WEIZEL ist die Ausstrahlung $= 0$, der Faktor $f$ also $= 1$. Der Einfluß der Ausstrahlung wirkt sich bei unserer Darstellung im Funkenwiderstand $R_{f\min}$ gemäß Gl. (52) aus.

Aus den Fig. 5 a d ergibt sich, daß der Übergang in den periodischen Ablauf um so eher (im $\omega t$-Zeitmaß) erfolgt, je kleiner $(R_{f\min} + R_i + R_a) \cdot \sqrt{C/L}$ ist. Bemerkenswert ist, daß für $(R_i + R_a) = 0$ infolge des veränderlichen

Funkenwiderstandes das Leistungsmaximum mit einem Wert von 0,22 bei $R\sqrt{C/L} = 0{,}4$ liegt, während für $(R_i + R_a) \gg R_{f\min}$ das Maximum bei $R\sqrt{C/L} = 2$ liegt.

Die mit Hilfe der Näherungsformel (45a) allein berechnete Funkenleistung weicht infolge des anfänglich aperiodischen Verlaufes mit erhöhtem Funkenwiderstand sowohl im zeitlichen Ablauf als auch in der Absolutgröße zum Teil merklich von den strengeren Näherungen ab. Nach Formel (45a) wird die maximale Leistung bei $R\sqrt{C/L} = 2$ erreicht.

Der größte Teil der elektrischen Energie wird schon in der ersten Halbwelle umgesetzt. Infolge des zeitlich veränderlichen Funkenwiderstandes ist die Energieausbeute $\eta_e = \int \frac{N\,dt}{\frac{1}{2} C U_0^2}$ etwas größer als $\frac{R_{f\min}}{R}$. Beispielsweise ist für $(R_i + R_a) = 0$: $\eta_e = 1$, für $(R_i + R_a) = R_{f\min}$: $\eta_e = 0{,}80$, für $(R_i + R_a) = 10\,R_{f\min}$: $\eta_e = 0{,}15$.

Diese Näherungslösungen für die ersten zwei Halbperioden stimmen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen mit den Beobachtungen befriedigend überein. Sie erlauben daher, schon im voraus die zu erwartenden Leistungen näherungsweise zu berechnen. Um möglichst hohe Leistungen zu erreichen, wird man bei möglichst kleiner Induktivität und möglichst kleinem Außenwiderstand mit möglichst hoher Spannung arbeiten, um bei hoher Kondensatorenergie kurze Schwingungsdauer und hohen Funkenwiderstand zu bekommen. Dieser Steigerung ist jedoch eine Grenze gesetzt, sobald sich die aperiodische Entladung über den ganzen Ablauf erstreckt. Man sollte daher zur Erreichung hoher Momentanleistungen die Entladungsparameter so wählen, daß man in der Nähe des aperiodischen Grenzfalles arbeitet, d.h. für $R_{f\min}\sqrt{C/L} \approx 0{,}5$. Die Wahl einer kleinen Kapazität bei hoher Spannung ist bei gleicher Kondensatorenergie günstiger, wobei die Induktivität und die Ohmschen Widerstände $(R_i + R_a)$ des Entladungskreises so klein wie möglich sein sollen.

Bei möglichst selbstinduktionsarmer Ausführung des Entladungskondensators und der Zuführung zur Funkenstrecke lassen sich, je nach der Spannungsfestigkeit des Kondensators, für $\sqrt{C/L}$ Werte von 5 bis 1 [sec$^{-1}$] erreichen, letztere bei etwa 10 kV.

## § 10. Rechnerische Erfassung der freien Funkenausdehnung.

Nach den Ergebnissen des §9 kann für die Funkenleistung die Gl. (45a) als erste Annäherung verwendet werden, wobei $R_f$ der minimale Funkenwiderstand ist.

Machen wir weiterhin die Annäherung, daß während der anfänglichen Ausdehnung die Temperatur des Funkens und damit dessen Elektronendichte $n_e$ und Elektronenbeweglichkeit $b_e$ konstant ist und keine

Entionisierung eintritt, so können wir das Funkenvolumen $v = \pi r^2 d$ näherungsweise durch Einsetzen der Gl. (45 a) in die Energiegleichung (17) berechnen

$$N_f = S + \frac{d}{dt}(\pi r^2 d \cdot u). \tag{17}$$

Hierbei setzen wir für die Strahlungsleistung

$$S = \pi r^2 d \cdot s = \pi r^2 d \cdot D_2 \cdot p \cdot \exp\left(-\frac{e U_i}{k T}\right) \tag{20}$$

und für die innere Energiedichte

$$u = n_e \cdot e U_i. \tag{18}$$

Die Lösung der Differentialgleichung für konstanten Funkenwiderstand $R_f$ ergibt

$$\left.\begin{aligned} \pi r^2 d = \frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2 \cdot \frac{1}{n_e \cdot e U_i} \cdot \frac{1}{\alpha^2 \cdot (1-m) \cdot q} \cdot \left\{ \exp\left(-m \frac{R}{L} t\right) \right. \\ \left. - \exp\left(-\frac{R}{L} t\right) \cdot \left[1 + \frac{(1-m) \cdot R}{2 \omega L} \cdot \sin 2\omega t + 2(q-1) \cdot \sin^2 \omega t\right]\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Dabei ist

$$m = \frac{s}{u} \cdot \frac{L}{R}$$

$$q = 1 + \frac{R^2}{4 \omega^2 L^2} (1-m)^2.$$

Das maximal mögliche Funkenvolum hat den Grenzwert

$$v_g = \pi r_g^2 \cdot d = \frac{\frac{R_f}{R} \cdot \frac{1}{2} C U_0^2}{n_e \cdot e U_i}.$$

Das Verhältnis von $r/r_g$ ist gemäß Gl. (57) in Fig. 6a, b für $R \sqrt{C/L} = 1$ bzw. $R \sqrt{C/L} = 0{,}1$ für verschiedene Werte des Faktors $m$ aufgetragen. Die Dehnung des Zeitmaßstabes am Anfang infolge des veränderlichen Funkenwiderstandes und des daher anfangs aperiodischen Ablaufes ist hierbei nicht berücksichtigt. Am Anfang der Entladung fallen die Ausdehnungskurven für alle Werte von $m$ zusammen, d.h. die Ausstrahlung spielt dabei keine Rolle.

Für $m = 0$ und $\sin \omega t \to \omega t$ erhält man die Näherung

$$\frac{r^2}{r_g^2} = 1 - \exp\left(-\frac{R}{L} t\right) \cdot \left[1 + \frac{R}{L} t + \left(\frac{R}{L}\right)^2 \cdot \frac{t^2}{2}\right]. \tag{58}$$

Dies stimmt mit der Näherung gemäß Gl. (24) überein für $b_2 = \frac{R}{L}$.

Für $t \to 0$ wird

$$\frac{r^2}{r_g^2} = \frac{2}{3} R \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot (\omega_0 t)^3. \tag{58a}$$

Doch ist dabei zu beachten, daß gerade am Anfang der Ausdehnung der Funkenwiderstand $R_f$ und damit auch der Gesamtwiderstand $R$ nicht konstant ist, sondern von einem hohen Anfangswert absinkt und infolge des aperiodischen Ablaufes die anfängliche Ausdehnung zeitlich gedehnt ist.

Da am Anfang die Ausstrahlung vernachlässigt werden kann, kann hierfür die Ausdehnung des Funkenquerschnittes $\pi r^2 d$ nach den schon

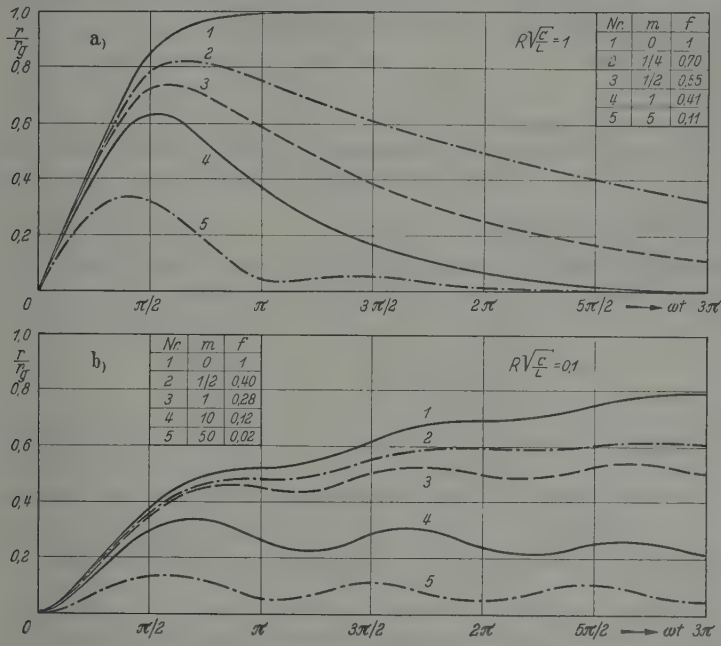



Fig. 6. Berechnete Funkenausdehnung für verschiedene Ausstrahlung.

a) Für $R \cdot \sqrt{C/L}=1$. b) Für $R\sqrt{C/L}=0{,}1$.

von Weizel [*18*] und Weizel und Rompe (loc. cit. [*19*], [*20*], S. 75—86) angegebenen Lösungen für die Veränderung der inneren Energie $u$ berechnet werden. Darnach ergibt sich unter Vernachlässigung des äußeren Widerstandes

$$\frac{U}{R_f} = -C \cdot \frac{dU}{dt}, \tag{59}$$

$$\frac{1}{R_f} = \frac{\pi r^2 d \cdot n_e \cdot b_e \cdot e}{d^2} = \frac{C}{\Theta}\left(1 - \frac{U^2}{U_0^2}\right). \tag{60}$$

Hierbei ist

$$\Theta = \frac{2U_i \cdot d^2}{b_e \cdot U_0^2}.$$

Die Anfangsbedingung ist dadurch gegeben, daß zur Zeit $t=0$ der anfängliche Durchbruch-Funkenkanal mit der Plasmaenergie $y_0 \cdot \frac{1}{2} C U_0^2$ vorhanden ist. Dieser Anteil ist, besonders bei den stromstarken Funken sehr klein.

$$y_0 = \frac{\pi r_0^2 \cdot d \cdot u}{\frac{1}{2} C U_0^2} \ll 1 , \tag{61}$$

$$u = n_e \cdot e \, U_i .$$

Die Plasmaenergie des Funkenkanals beträgt

$$y = \frac{\pi r^2 d \cdot u}{\frac{1}{2} C U_0^2} = 1 - \frac{U^2}{U_0^2} . \tag{62}$$

Zur Zeit $t=0$ liegt also die Spannung $U_1$ an der Funkenstrecke, wobei

$$y_0 = 1 - \frac{U_1^2}{U_0^2} . \tag{63}$$

Die Lösung der Differentialgleichung ergibt, zugleich für $t \to 0$ und $\eta \ll 1$

$$U_f = U_0 \frac{\exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right)}{\sqrt{\eta + \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)}} , \tag{64}$$

$$\eta = \frac{y_0}{1 - y_0} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\Theta}\right), \tag{65}$$

$$i_f = \eta \cdot \frac{C U_0}{\Theta} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right)}{\left[\eta + \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)\right]^{\frac{3}{2}}} \to \frac{y_0 \cdot C U_0}{\Theta} \cdot \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right), \tag{66}$$

$$N_f = \eta \cdot \frac{C U_0^2}{\Theta} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)}{\left(\eta + \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)\right)^2} \to \frac{y_0 \cdot C U_0^2}{\Theta} \cdot \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right), \tag{67}$$

$$y = \frac{\eta}{\left(\eta + \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)\right)} \to y_0 \cdot \exp\left(\frac{2t}{\Theta}\right), \tag{68}$$

$$R_f = \frac{\Theta}{\eta C}\left(\eta + \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right)\right) \to \frac{\Theta}{y_0 C} \cdot \exp\left(-\frac{2t}{\Theta}\right). \tag{69}$$

Die praktische Verwendung dieser Lösungen stößt jedoch auf Schwierigkeiten, da die Plasmaenergie $y_0$ des primären Durchbruchkanals vor seiner Ausdehnung unbekannt ist. Nach seiner anfänglichen Aufheizung dehnt sich der primäre Funkenkanal bei nahezu konstanter Temperatur aus, wobei der Funkenwiderstand rasch abnimmt, sei es gemäß der rechnerischen Funktion (69) oder der praktischen Annäherung gemäß Gl. (40).

Aus unseren Näherungslösungen erkennt man, daß die Ausdehnung besonders während der ersten Viertelperiode erfolgt. Die rechnerisch sich ergebende Abnahme des Funkenquerschnittes infolge der Ausstrahlung unter Zugrundelegung konstanter Funkentemperatur erfolgt in Wirklichkeit nur durch Entionisierung. In Wirklichkeit nimmt *ohne* Entionisierung nicht der Funkenquerschnitt, sondern die Funkentemperatur und damit die Elektronendichte ab. Auf die Veränderung des Funkenwiderstandes hat dies jedoch dieselbe Wirkung.

Das *maximale Funkenvolumen* ist von dem die Ausstrahlung bestimmenden Faktor $m$ abhängig und beträgt

$$\pi r_{\max}^2 \cdot d = f \cdot \pi r_g^2 \cdot d. \tag{70}$$

Der Faktor $f$ ist um so kleiner, je größer die Ausstrahlung ist. Er ist für verschiedene $m$ in Fig. 6 eingezeichnet.

Um den Faktor $m = \frac{s}{u} \cdot \frac{L}{R}$ wenigstens größenordnungsmäßig abzuschätzen, setzen wir für die Strahlung pro Funkenvolumen die von Unsöld [16] für wasserstoffähnliche Atome angegebene Beziehung an

$$s = \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{4\pi \cdot 2{,}77 \cdot 10^9 \cdot p}{\lambda^2} \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right) \cdot d\lambda. \tag{71}$$

Damit erhalten wir für $s/u$ Werte, die in Tabelle 1 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind. In dem für die stromstarken Funken mit freier Ausdehnung besonders wichtigen Gebiet zwischen 20000° K und 40000° K ist $s/u$ unabhängig vom Druck und nimmt proportional $T \cdot \exp\left(-\frac{eU_i}{kT}\right)$ mit steigender Temperatur zu. Infolge der zeitlichen Veränderung des Funkenwiderstandes durchläuft der Faktor $m$ zeitlich ein Maximum. Da $L/R$ meistens zwischen $10^{-4}$ und $10^{-6}$ sec liegt, kann dieses Maximum von $m$, besonders bei hohen Temperaturen und hoher Induktivität hohe Werte erreichen.

*Tabelle 1.*

| Funkentemperatur in °K | 10000 | 20000 | 30000 | 40000 |
|---|---|---|---|---|
| $s/u$ in $\sec^{-1}$ für $p =$ 1 at | $2{,}0 \cdot 10^3$ | $1{,}0 \cdot 10^5$ | $2{,}2 \cdot 10^6$ | $1{,}6 \cdot 10^7$ |
| $p =$ 10 at | $7{,}0 \cdot 10^3$ | $1{,}2 \cdot 10^5$ | $2{,}2 \cdot 10^6$ | $1{,}6 \cdot 10^7$ |

Die erhaltenen Näherungslösungen lassen sich für $s = 0$ und beim Entladungsbeginn auch für $s \neq 0$, mit den Berechnungen der inneren Energie $\pi r^2 d \cdot u$ des Funkenkanals nach W. Weizel [18] vergleichen mit dem Unterschied, daß bei Weizel $\pi r^2 d$ konstant, bei uns $u$ konstant gesetzt ist. Bei den langdauernden Funken verändert sich in Wirklichkeit beides.

## § 11. Bestimmung des Funkenwiderstandes.

Aus den Näherungen für die innere Funkenenergie läßt sich rückwärts der zeitliche Ablauf des Funkenwiderstandes und der minimale Funkenwiderstand bestimmen. Für letzteren erhält man

$$R_{f\min} = \frac{d^2}{\pi r_{\max}^2 \cdot d \cdot n_e \cdot b_e \cdot e} = \frac{R}{R_{f\min}} \cdot \frac{2d^2 \cdot U_i}{f \cdot C U_0^2 \cdot b_e}$$

oder

$$\frac{R_{f\min}^2}{R_{f\min} + R_i + R_a} = \frac{\Theta}{fC} \tag{72}$$

mit

$$\Theta = \frac{2d^2 \cdot U_i}{U_0^2 \cdot b_e} \quad [\text{sec}]. \tag{73}$$

Bei dieser für die Funkenentladung wichtigen Zeitkonstanten $\Theta$ läßt sich die Elektronenbeweglichkeit $b_e$ nach GVOSDOVER für hohen Ionisierungsgrad berechnen. Darnach ist $b_e$ indirekt proportional zum Gasdruck $p$ und nimmt mit steigender Temperatur zu. Durch Ionenwechselwirkung wird jedoch bei hoher Temperatur die Beweglichkeit herabgedrückt, so daß gemäß WEIZEL [*18*], S. 641 mit guter Näherung die einfache Beziehung gilt

$$\frac{U_i}{b_e} = \frac{p}{a}, \tag{74}$$

wobei $a$ ungefähr den Zahlenwert 100 $\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{at}}{\text{sec} \cdot \text{Volt}^2}$ hat.

Der Einfluß der Strahlung äußert sich in dem Faktor $f$, der um so kleiner ist, je größer die Ausstrahlung ist. Aus Gl. (61) ergibt sich

$$\text{für } R_{f\min} \gg (R_i + R_a) \qquad R_{f\min} = \frac{d^2}{U_0^2} \cdot \frac{2}{fC} \cdot \frac{p}{a}, \tag{75}$$

$$\text{für } R_{f\min} \ll (R_i + R_a) \qquad R_{f\min} = \frac{d}{U_0} \cdot \sqrt{\frac{2R \cdot p}{f \cdot C \cdot a}}. \tag{76}$$

Im praktischen Arbeitsbereich mit der oberen Begrenzung durch die PASCHENsche Durchbruchspannung ist die Betriebsspannung $U_0$ eine Funktion des Produktes $pd$ von Druck und Elektrodenstand. Daher nimmt der Funkenwiderstand bei gegebener Betriebsspannung mit steigendem Druck ab, sofern zugleich der Elektrodenabstand verkleinert wird.

In Tabelle 2 sind die minimalen Funkenwiderstände von verschiedenen freien Entladungen aufgetragen. Mit guter Übereinstimmung ergibt sich bei vernachlässigbarer Außeninduktivität (Nr. 1—7, 10, 11), daß $R_f$ proportional $\sqrt{\frac{p d^2}{\frac{1}{2} C U_0^2}}$ ist.

Für Wasserstoff erhält man bei *gleichem* Elektrodenabstand, Druck, Außenwiderstand und *gleicher* Kondensatorenergie größere Funkenwider-

stände als bei Argon. Bei gleichem Druck tritt jedoch der Durchschlag gemäß der PASCHENschen Kurve bei Wasserstoff schon bei wesentlich kleinerem Elektrodenabstand ein als bei Argon. Da im allgemeinen bei gleichen Betriebsverhältnissen der Elektrodenabstand bei Wasserstoff kleiner ist als bei Argon, ist dabei der Funkenwiderstand in Wasserstoff wesentlich kleiner als bei Argon. Durch eine hohe Zusatzinduktivität (Nr. 8, 9) ergibt sich außer einem kleinen Faktor $f$ ein größerer Außenwiderstand und daher ein größerer Funkenwiderstand. Messungen der optischen Ausbeute von Argon-Hochdruckentladungen (G. GLASER [4], [6] in Abhängigkeit von Elektrodenabstand, Kondensatorspannung (bis 32 kV) und Druck (bis 105 at) lassen sich durch den entsprechenden Einfluß des Funkenwiderstandes befriedigend erklären.

Wenn auch die bei diesen Näherungsrechnungen verwendeten Konstanten nicht so bekannt sind, um eine quantitative Berechnung des Funken-

Tabelle 2. *Zusammenstellung über den Funkenwiderstand $R_f$.*

| Nr. | $p$ at | Gas | $C$ µF | $L$ µHy | $U_0$ kV | $d$ cm | $\frac{1}{2} C U_0^2$ Wsec | $\tau$ µsec | $\sqrt{\frac{C}{L}}$ $\Omega^{-1}$ | $U_{f\max}$ Volt | $i_{f\max}$ KA | $N_{f\max}$ in $10^6$ W | $R_{f\min}$ Ω | $R_{f\min}\cdot\sqrt{\frac{C}{L}}$ | $U_0\sqrt{\frac{C}{L}}$ KA | $U_0^2\sqrt{\frac{C}{L}}$ in $10^6$ W | $\frac{N_{\max}}{U_0^2\sqrt{\frac{C}{L}}}$ | $\Theta$ in $10^{-6}$ sec | $\Theta/C$ in $10^{-4}\,\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,53 | Ar | 32 | 10 | 2,2 | 1,5 | 78 | 120 | 1,8 | 100 | 3,2 | 0,40 | 0,025 | 0,045 | 4,0 | 8,8 | 0,045 | 0,5 | 1,6 |
| 2 | 0,53 | Ar | 32 | 10 | 1,4 | 1,5 | 32 | 120 | 1,8 | 85 | 1,8 | 0,18 | 0,04 | 0,072 | 2,6 | 3,6 | 0,050 | 1,2 | 3,8 |
| 3 | 0,53 | Ar | 32 | 10 | 3,0 | 4,7 | 144 | 120 | 1,8 | 300 | 4,8 | 1,65 | 0,06 | 0,11 | 5,5 | 16,5 | 0,10 | 2,6 | 8,1 |
| 4 | 0,53 | Ar | 32 | 1 | 3,0 | 4,7 | 144 | 34 | 5,7 | 1200 | 12,0 | 17,00 | 0,06 | 0,33 | 17,0 | 51 | 0,33 | 2,6 | 8,1 |
| 5 | 0,53 | Ar | 32 | 28 | 3,0 | 4,7 | 144 | 210 | 1,06 | 150 | 2,4 | 0,46 | 0,06 | 0,063 | 3,2 | 9,6 | 0,048 | 2,6 | 8,1 |
| 6 | 0,26 | Ar | 32 | 10 | 3,0 | 7,0 | 144 | 120 | 1,8 | 320 | 4,8 | 1,10 | 0,064 | 0,12 | 5,5 | 16,5 | 0,067 | 2,9 | 8,1 |
| 7 | 1,00 | Ar | 12 | 0,85 | 3,0 | 3,5 | 54 | 20 | 3,8 | 1000 | 7,4 | 8,4 | 0,10 | 0,38 | 11,6 | 34,8 | 0,24 | 2,7 | 2,3 |
| 8 | 0,53 | Ar | 32 | 105 | 3,0 | 4,7 | 144 | 340 | 0,55 | 120 | 1,4 | 0,20 | 0,075 | 0,042 | 1,7 | 5,1 | 0,039 | 2,6 | 8,1 |
| 9 | 0,53 | Ar | 32 | 240 | 3,0 | 4,7 | 144 | 580 | 0,36 | 100 | 0,8 | 0,085 | 0,11 | 0,04 | 1,1 | 3,3 | 0,026 | 2,6 | 8,1 |
| 10 | 0,53 | $H_2$ | 32 | 10 | 3,0 | 1,0 | 144 | 120 | 1,8 | 200 | 4,5 | 1,00 | 0,052 | 0,093 | 5,5 | 16,5 | 0,061 | 0,12 | 0,37 |
| 11 | 0,53 | $H_2$ | 12 | 0,85 | 3,0 | 1,0 | 54 | 20 | 3,8 | 800 | 8,2 | 7,8 | 0,08 | 0,31 | 11,6 | 34,8 | 0,23 | 0,12 | 0,98 |

$U_{f\max}$ bedeutet die Spannung am Funken beim maximalen Funkenstrom $i_{f\max}$. — Die gemessene maximale Leistung $N_{f\max}$ ist größer als das Produkt $i_{f\max}\cdot U_{f\max}$ und wird zeitlich früher erreicht. — Der gemessene minimale Funkenwiderstand $R_{f\min}$ ist kleiner als $U_{f\max}/i_{\max}$ und wird später erreicht. — Bei der Berechnung von $\Theta = \frac{2d^3\cdot p}{U_0^2\cdot a}$ wurde für $a$ der Wert 100 $\frac{\text{cm}^3\cdot\text{at}}{\text{sec}\cdot\text{Volt}^2}$ zugrunde gelegt.

widerstandes zu ermöglichen, so eignen sich doch diese Lösungen zu qualitativen Angaben und mit Hilfe von gemessenen Funkenwiderständen zur Extrapolation.

Die komplizierten Einflüsse von Funkenausdehnung, Funkentemperatur und Ausstrahlung lassen sich im Funkenwiderstand zusammenfassen und damit übersichtliche Lösungen der Funkenentladung finden.

## Literatur.

[*1*] Brüninghaus, F.: Diplomarbeit. Stuttgart 1951. — [*2*] Calker, J. v., u. W. Maas: Z. angew. Phys. **4**, 161—166 (1952). — [*3*] Früngel, F.: Z. angew. Phys. **6**, 183—192 (1954). — [*4*] Glaser, G.: Optik **7**, 33—53; 61—90 (1950). — [*5*] Glaser, G.: Optik **7**, 78 (1950). — [*6*] Glaser, G.: Z. Naturforsch. **6a**, 706—713 (1951). — [*7*] Glaser, G.: Elektron **5**, 317—322 (1951). — [*8*] Glaser, G.: Z. Glas- u. Hochvakuumtechnik **1952**, H. 5, 91—96 u. H. 6, 105—110. — [*9*] Glaser, G.: 4. Jahrbuch der Dtsch. Ges. für Chronometrie, S. 24—32, 1953. — [*10*] Höcker, K., u. P. Schulz: Z. Naturforsch. **4a**, 266—270 (1949). — [*11*] Kaiser, H.: Spectrochim. Acta **2**, 299 (1942). — [*12*] Kaiser, H., u. A. Wallraff: Ann. Phys. **34**, 297—340 (1939). — [*13*] Murphy, P. M., u. H. E. Edgerton: J. Appl. Phys. **12**, 848—855 (1941). — [*14*] Sautter, D.: Diplomarbeit. Stuttgart 1952. — [*15*] Schardin, H., u. E. Fünfer: Z. angew. Phys. **4**, 185—199 (1952). — [*16*] Unsöld, A.: Ann. Phys. **33**, 607—616 (1938). — [*17*] Wallraff, A.: Z. techn. Phys. **17**, 44—47 (1936). — [*18*] Weizel, W.: Z. Physik **135**, 639—657 (1953). — [*19*] Weizel, W., u. R. Rompe: Ann. Physik **1**, 285—300 (1947). — [*20*] Weizel, W., u. R. Rompe: Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig 1949.

Dr. G. Glaser, Laboratorium der Gebrüder Junghans AG., Schramberg.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 77—92 (1955).

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel.

# Messung der Oszillatorenstärke einiger NI-Linien im wasser- und luftstabilisierten Lichtbogen.

Von

HARALD MOTSCHMANN.

Mit 1 Figur im Text.

*(Eingegangen am 25. Mai 1955.)*

Die Oszillatorenstärken von 10 im Wellenlängenbereich zwischen 5500 und 4000 Å gelegenen NI-Multipletts und ihrer Komponenten werden durch absolute Intensitätsmessungen bestimmt. Dabei sind die absoluten Intensitäten einer Wasserstoff- und einer Sauerstofflinie zur Berechnung der Temperatur und Plasmazusammensetzung aus einem achtfachen Gleichungssystem benutzt. Die erhaltenen Meßwerte der Absorptionsoszillatorenstärken stimmen im allgemeinen sowohl mit den theoretischen Relativwerten innerhalb eines Multipletts nach RUSSELL als auch mit den nach BATES und DAMGAARD berechneten Absolutwerten befriedigend überein. Verschiedentlich treten allerdings auch größere Abweichungen auf.

## Einleitung.

Die Berechnung von Oszillatorenstärken aus Intensitäten von Spektrallinien erfordert die Kenntnis der Temperatur und der Anzahl der leuchtenden Atome in der Lichtquelle. Die zur Bestimmung dieser Größen herangezogene spektroskopische Methode wird im ersten Teil der Arbeit beschrieben. Im zweiten Teil folgt das experimentelle Verfahren. Als Lichtquelle dient ein wasserstabilisierter Lichtbogen, in den zusätzlich Luft eingeblasen wird. Dabei darf das zunächst unbekannte Verhältnis Wasserdampf zu Luft von Messung zu Messung variieren, muß aber genau wie die Temperatur und der Druck während der Beobachtungsdauer konstant bleiben. Im dritten Teil der Arbeit sind die Meßergebnisse mitgeteilt, und schließlich werden diese experimentell gefundenen Werte mit der Theorie verglichen.

## Methode.

Die Absorptionsoszillatorenstärke $f$ und der Absorptionskoeffizient $\varkappa_\nu$ pro Atom (Frequenzeinheit $\nu$) sind durch die bekannte Beziehung $\int \varkappa_\nu \cdot d\nu = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} \cdot f$ verbunden, wobei $e$ und $m$ die Ladung bzw. Masse des Elektrons und $c$ die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Damit ergibt sich für die Emission aus optisch dünner Schicht im Falle thermischer Anregung (diskreter Übergang $m \to n$)

$$I_n^m = \int \varkappa_\nu \cdot \left(1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}\right) \cdot B_\nu(T) \cdot d\nu \times \text{Zahl der absorbierenden Atome.} \quad (1)$$

$B_\nu(T)$ ist die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion für die betreffende Gastemperatur $T$. Der Faktor $\left[1-\exp\left(-\frac{h\cdot\nu}{k\cdot T}\right)\right]$ mit den bekannten Naturkonstanten $h$ und $k$ berücksichtigt den Anteil der induzierten Emission.

Ersetzt man die Anzahl der Atome im unteren Energiezustand $E_n$ durch die Anzahl pro cm³ $N_r(T)$ aller irgendwie angeregten Atome der betreffenden Ionisationsstufe $r$ und rechnet auf die Skala der Wellenlänge $\lambda$ um, so erhält Gl. (1) die Form

$$I_n^m = \frac{2\pi\cdot e^2\cdot h}{m}\cdot\frac{f_m^n}{\lambda^3}\cdot\frac{g_n}{U_r(T)}\cdot\exp\left(-\frac{E_m}{k\cdot T}\right)\cdot N_r(T)\cdot l, \qquad (1\,a)$$

wobei $g_n$ das statistische Gewicht des unteren Terms, $U_r(T)$ die Zustandssumme, $E_m$ die Energie des oberen Terms und $l$ die Länge der homogenen leuchtenden Säule bedeuten. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Verteilung der Atome auf die einzelnen Quantenzustände der BOLTZMANN-Formel* entspricht.

Aus (1 a) kann die Absorptionsoszillatorenstärke $f_m^n$ berechnet werden, wenn $I_n^m$, $N_r(T)$, $T$ und $l$ bekannt sind. Die Schichtdicke $l$ läßt sich direkt aus den Abmessungen der Lichtquelle und die Absolutintensität $I_n^m$ aus spektroskopischen Messungen bestimmen. Schwieriger gestaltet sich die Bestimmung der Temperatur** und der Anzahl der leuchtenden Teilchen, die von der Plasmazusammensetzung abhängt. Indem die Absolutintensitäten sowohl einer Sauerstoff- wie auch einer Wasserstofflinie gemessen werden, läßt sich das Mischungsverhältnis von Luft zu Wasserdampf und die Temperatur ermitteln. Damit liegt auch das Mischungsverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff fest.

Ist dieses Mischungsverhältnis gefunden, so kann aus relativen Intensitätsmessungen von Stickstoff- und Sauerstofflinien auf die Oszillatorenstärken der ersteren geschlossen werden.

Die quantitative Durchführung dieses Gedankens knüpft an die Ionisationsgleichgewichte an. Diese sind in der SAHA-Gleichung ent-

* $N_{r,n}: N_r = g_n\cdot\exp(-E_n/k\cdot T): U_r(T)$. — Die $e$-Funktion dieses Ausdrucks hebt sich beim Einsetzen in Gl. (1) gegen den entsprechenden Anteil des Strahlungsgesetzes, wodurch $E_m$ in Gl. (1 a) explizit erscheint.

** Die einfache Methode der Temperaturbestimmung aus optisch dicker Schicht ließ sich nicht anwenden, da keine geeignete Spektrallinie gefunden wurde. Die Intensität der Wasserstofflinie $H_\alpha$ erreicht im reinen wasserstabilisierten Bogen, „end on" beobachtet, im Bereich um die Linienmitte die Intensität der KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion für die betreffende Bogentemperatur [JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952)]. Im Spektrum des hier benutzten Lichtbogens konnte dies — photometrischen Nachprüfungen zufolge — nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Zwar war die geometrische Schicht doppelt so dick, aber die Wasserstoffkonzentration wesentlich geringer. Alle anderen Linien sind wegen geringerer Maximalintensität als noch weniger „schwarz" strahlend anzusehen.

halten[1], die das Gleichgewicht zwischen der Anzahl der neutralen Atome und der Ionen eines Elementes sowie der Anzahl aller Elektronen (pro $cm^3$) als Funktion der Temperatur angibt.

$$\frac{N_1 \cdot N_e}{N_0} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot k)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot U_1(T)}{U_0(T)} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0 - \Delta E_0}{k \cdot T}\right) = \Phi(T). \quad (2)$$

Hierbei sind die unteren Indizes 1 dem Ion, 0 dem neutralen Atom und $e$ dem Elektron zugeordnet. $E_0$ ist die Ionisierungsenergie, die um den Betrag $\Delta E_0 = 7 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt[3]{N_e}$ eV · cm zu erniedrigen ist[2]. Entsprechend den drei im Plasma vorhandenen Elementen H, O und N kann man drei derartige Gleichungen aufstellen.

In diesen drei SAHA-Gleichungen finden sich insgesamt acht Unbekannte, nämlich außer den Anzahlen der neutralen bzw. ionisierten Atome noch die Elektronendichte und die Temperatur. Die zur Lösung erforderlichen weiteren unabhängigen Beziehungen ergeben sich aus dem DALTONschen Gesetz, der Quasineutralitätsbedingung und dem Mengenverhältnis der Elemente sowie aus zwei Messungen.

Das DALTONsche Gesetz normiert die Gesamtzahl der beteiligten Partikel durch Vorgabe des Druckes $p_g = 1$ Atm.

Die Quasineutralitätsbedingung verknüpft die Anzahl der Ionen mit derjenigen der Elektronen.

Die Mengenbeziehung wird durch das gemeinsame Element Sauerstoff festgelegt und lautet als Verhältnisgleichung geschrieben: Zahl der O-Atome $= \alpha \cdot$ Zahl der H-Atome $+ \beta \cdot$ Zahl der N-Atome. Dabei bedeuten $\alpha = 0{,}5$ und $\beta = 0{,}269$ die auf den Sauerstoff bezogenen Verhältniszahlen. Der geringe Gehalt der Luft an $CO_2$ und Edelgasen kann vernachlässigt werden.

Als Messungen werden die absoluten Intensitätsmessungen je einer Wasserstoff- und einer Sauerstofflinie, deren Oszillatorenstärken bekannt sein müssen, hinzugenommen. Für die Wasserstofflinien liegen theoretische Werte vor[3], während die Oszillatorenstärken verschiedener Sauerstofflinien kürzlich gemessen sind[4]. Die Intensitätsformeln der benutzten Spektrallinien enthalten somit keine neuen Unbekannten und vervollständigen das folgende Gleichungssystem. Zur Unterscheidung nach Elementen sind die chemischen Symbole H, O und N als obere Indizes eingeführt.

[1] SAHA, M. N.: Phil. Mag. **40**, 472, 809 (1920); **41**, 267 (1921). — Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **99**, 135 (1921). — Z. Physik **6**, 40 (1921).

[2] UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948).

[3] MENZEL, D. H., u. CH. L. PEKERIS: Month. Not. **96**, 77 (1936).

[4] JÜRGENS, G.: Z. Physik **138**, 613 (1954).

Intensitätsgleichungen

$$\begin{cases} N_0^{\mathrm{H}} = F^{\mathrm{H}} \cdot I^{\mathrm{H}} & (3.1) \\ N_0^{\mathrm{O}} = F^{\mathrm{O}} \cdot I^{\mathrm{O}} & (3.2) \end{cases}$$

Ionisationsgleichgewichte

$$\begin{cases} N_1^{\mathrm{H}} \cdot N_e = \Phi^{\mathrm{H}} \cdot N_0^{\mathrm{H}} & (3.3) \\ N_1^{\mathrm{O}} \cdot N_e = \Phi^{\mathrm{O}} \cdot N_0^{\mathrm{O}} & (3.4) \\ N_1^{\mathrm{N}} \cdot N_e = \Phi^{\mathrm{N}} \cdot N_0^{\mathrm{N}} & (3.5) \end{cases}$$

Quasineutralität

$$N_e = N_1^{\mathrm{H}} + N_1^{\mathrm{O}} + N_1^{\mathrm{N}} \qquad (3.6)$$

Normierungsbedingung

$$\frac{p_g}{k \cdot T} = N_0^{\mathrm{H}} + N_0^{\mathrm{O}} + N_0^{\mathrm{N}} + 2 \cdot N_e \qquad (3.7)$$

Mengenbeziehung

$$(N_0^{\mathrm{O}} + N_1^{\mathrm{O}}) = 0{,}5 \cdot (N_0^{\mathrm{H}} + N_1^{\mathrm{H}}) + 0{,}269 \cdot (N_0^{\mathrm{N}} + N_1^{\mathrm{N}}). \qquad (3.8)$$

In (3.7) ist die Summe der Ionen bereits gemäß (3.6) durch die Anzahl der Elektronen ersetzt.

Dieses System ist nichtlinear bezüglich $T$ und $N_e$ ($\Delta E_0 \sim \sqrt[3]{N_e}$). $N_e$ kann aber, wie man leicht sieht, durch Zusammenfassung der ersten sieben Gleichungen (3.1) bis (3.7) als Funktion der Temperatur berechnet werden. Man erhält die quadratische Gleichung

$$(N_e)^2 + 2 \cdot \Phi^{\mathrm{N}} \cdot N_e - M = 0, \qquad (3.1) \text{ bis } (3.7)$$

wobei

$$M = \Phi^{\mathrm{H}} \cdot F^{\mathrm{H}} \cdot I^{\mathrm{H}} + \Phi^{\mathrm{O}} \cdot F^{\mathrm{O}} \cdot I^{\mathrm{O}} + \Phi^{\mathrm{N}} \cdot \left( \frac{p_g}{k \cdot T} - F^{\mathrm{H}} \cdot I^{\mathrm{H}} - F^{\mathrm{O}} \cdot I^{\mathrm{O}} \right).$$

Physikalisch sinnvoll ist nur die Lösung

$$N_e = -\Phi^{\mathrm{N}} + \sqrt{(\Phi^{\mathrm{N}})^2 + M}$$

mit positivem Vorzeichen der Wurzel, da das negative Zeichen ersichtlich stets negative Werte für $N_e$ liefern würde.

Die Berücksichtigung der Erniedrigung der Ionisierungsenergie erfordert eine iterative Lösung der quadratischen Gleichung. Zweckmäßig unterteilt man dazu die Funktionen $\Phi$ und damit auch $M$ in $\Phi = q \cdot \Phi'$ bzw. $M = q \cdot M'$, wobei der Faktor $q = \exp(\Delta E_0 / k \cdot T)$ unter Vernachlässigung der geringen Abhängigkeit vom Element für alle $\Phi'$ gleich ist und bei konstantem $T$ nur von $N_e$ abhängt. Sein Zahlenwert lag hier zwischen 1,3 und 1,4. Wie $q \gtrsim 1$ zu Anfang der relativ rasch konvergierenden Iteration gewählt wird, ist belanglos und nur von Einfluß auf die Konvergenzgeschwindigkeit.

Zur praktischen Durchführung der Rechnung reichten für die schwach temperaturabhängigen Zustandssummen $U_r(T)$ durch Berechnung weniger Punkte (1000° K) gewonnene graphische Darstellungen. (Für Wasserstoff erübrigt sich die Rechnung, da zur Zustandssumme des neutralen Atoms nur der Grundterm mit $g_n = 2$ einen zu berücksichtigenden Beitrag liefert, während die Zustandssumme des Protons gleich 1 ist.) Die stark temperaturabhängigen Funktionen $\Phi'(T)$ und $F(T)$ dagegen wurden zwischen 11 500 und 13 500° K tabelliert (Schrittweite 20° K). Die erforderlichen Termwerte und Wellenlängen sind den Tabellen von CH. E. MOORE entnommen[5].

[5] MOORE, CH. E.: A multiplet table of astrophysical interest. Princeton 1945. — Atomic Energy Levels, Circular of National Bureau of Standards 467. 1949.

Man kann für verschiedene angenommene Temperaturen zunächst $N_e$ durch iterative Lösung der quadratischen Gleichung und danach sämtliche Unbekannten des Systems bestimmen und sich dabei im Intervallschachtelungsverfahren systematisch an die durch Gl. (3.8) geforderte Mengenbeziehung annähern und zuletzt linear interpolieren.

Damit liegt die Anzahl der neutralen Stickstoffatome und die Temperatur fest. Aus Gl. (1a) können nun endlich mittels der absoluten Intensitätswerte $I_n^m$ der einzelnen NI-Linien die zugehörigen Oszillatorenstärken $f_m^n$ berechnet werden*.

## Experimenteller Teil.

### *a) Die Lichtquelle.*

Als Lichtquelle wurde ein achsial- und spiegelsymmetrischer Rohrbogen mit Wasser- und Luftstabilisierung benutzt[6]. Die in der Mitte tangential eingeblasene Luft schichtet sich über das beiderseits der Gaszuführung gleichfalls tangential einfließende Wasser. Beide Medien strömen in schraubenförmigem Wirbel um die Längsachse nach den Rohrenden hin ab. Dicht außerhalb der Rohrenden befinden sich die durchbohrten Kohleelektroden, zwischen denen der Lichtbogen — durch den Kanal hindurch — brennt (Fig. 1).

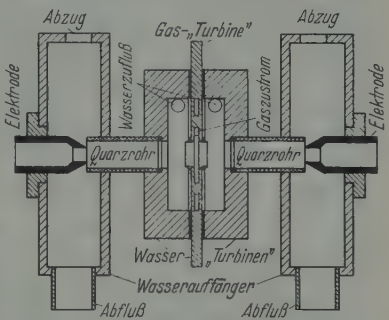


Fig. 1. Wasser- und luftstabilisierter Rohrbogen (Längsschnitt).

Den Lichtbogen kann man sich aufgebaut denken aus koachsialen homogenen Zylinderschichten verschiedener Plasmazusammensetzung und Temperatur. In der Umgebung der Achse läßt sich ein relativ ausgedehntes zylindrisches Gebiet als homogen ansehen. Eine etwaige geringe Konzentrationszunahme des Wasseranteils gegen die Rohrenden hin ist von untergeordneter Bedeutung, da die Auswertung zeigte, daß insgesamt weniger als 5% der im Mittel im Plasma vorhandenen Atome aus dem Wasser stammen.

Von den Möglichkeiten einer spektroskopischen Beobachtung „end on" oder „side on" scheidet letztere für die Messung aus, da es bei dem großen Reichtum an Molekülverbindungen** in den äußeren Zonen hoffnungslos erscheint, den Verlauf von Temperatur und Teilchenzahl

* Die Absolutintensitäten sind hier nur eine Folge der notwendigen Absolutmessungen der Linien der beiden anderen Elemente.

** Im wesentlichen NO-, NH- und OH-Banden.

[6] Motschmann, H.; Diplomarbeit Kiel 1953. (Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Gasentladung im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften in Bonn 1952.)

in radialer Richtung und die Werte in der Achse über ABELsche Integralgleichungen zu ermitteln. Diese Schwierigkeiten lassen sich bei Beobachtung „end on", bei der allerdings die genaue Justierung erhebliche Mühe bereitet, umgehen. Auch ist die Forderung nach einer homogenen Schicht hier relativ gut erfüllbar.

Aus einer Reihe von Vorversuchen ergaben sich einige konstruktive Änderungen, um den Einfluß der inhomogenen Schichten innerhalb und vor den Elektroden auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Bei „side on"-Beobachtung gewonnene Spektralaufnahmen zeigten, daß die leuchtenden Randzonen der Bogensäule frei von $C_2$- und CN-Banden sind. Da diese Banden aber „end on" sichtbar waren, müssen sie in und vor den Elektroden entstehen. Durch Abflachung der Wasserauffänger und Elektrodenhalter konnten die 13 mm starken, vorn zugespitzten Kohleelektroden auf 25 mm verkürzt werden. Sie waren fast auf ganzer Länge mit einer relativ weiten Zentralbohrung von 9 mm ⌀ versehen. Nur das vordere Ende hatte — zur Führung der Zündelektrode — eine wenige Millimeter lange engere Bohrung von 5,2 mm. In beide Elektroden wurde schräg von der Seite je ein kräftiger Luftstrahl derart eingeblasen, daß er einerseits der Flammen- bzw. Plasmabildung in und vor den Elektroden entgegenwirkte, andererseits aber die Elektrodengase nicht in den stabilisierten Teil hineintrieb. Auf diese Weise gelang es, die $C_2$-Banden zu unterdrücken und die Intensität der Stickstoff-Sauerstoffmolekülbanden sowie der schwachen Cyanbanden so weit zu vermindern, daß sie die Ausmessung der Atomlinien nicht mehr störten. Lediglich die sehr intensiven Cyanbanden bei 3884 Å konnten nicht hinreichend beseitigt werden. In diesem Gebiet wurde nicht gemessen.

Um mit Atmosphärendruck rechnen zu können, muß den aus dem Bogenkanal austretenden Gasen genügend freie Abzugsmöglichkeit durch Bohrungen in den Wasserauffängern gegeben werden*. Die durch die Gaseinströmung aufrechterhaltene Druckdifferenz Bogenmitte gegen Rohrende dürfte unter einem Promille vom Außendruck liegen. Letzteres läßt sich leicht aus dem Kanalquerschnitt und der durch den Bogen pro Minute geleiteten Luftmenge von etwa 50 bis 60 Litern abschätzen. Die lichte Weite der Quarzrohre betrug 10 mm und der Durchmesser des Gaszuführungsteils 8,5 mm. Die Differenz entspricht ungefähr der Dicke der Wasserschicht, so daß mit 8,5 mm Kanalweite gerechnet werden kann.

Die Wahl einer Stromstärke von etwa 45 Amp hatte zwei Gründe. Erstens begannen sich oberhalb 50 Amp Spektrallinien des einfach ionisierten Stickstoffatoms aus dem Kontinuum abzuheben. Sie gehören zu Übergängen der am tiefsten liegenden Terme, die Linien im sichtbaren

* Das Absinken der Stromstärke bei konstant gehaltener Bogenspannung unterhalb eines gewissen kritischen Öffnungsquerschnitts ist allein durch einen Druckeffekt bedingt.

Gebiet hervorrufen. Es ist zweckmäßig, das einfach geladene Ion möglichst wenig anzuregen, da dann die zweite Ionisationsstufe außer acht bleiben kann. Zweitens stellte sich heraus, daß die unter anderen für die Auswertung herangezogene Sauerstofflinie 5438 Å mit abnehmender Stromstärke immer besser von einer stark verbreiterten Nachbarlinie getrennt erschien. Für die Heranziehung dieser Linie sprachen die geringen Fehlergrenzen des übernommenen Meßwertes der Oszillatorenstärke, bedenklich erschien allerdings von Anfang an die Tatsache, daß diese Linie in unserer Lichtquelle die letzte getrennt wahrnehmbare Linie einer Serie mit starken Verbreiterungserscheinungen ist. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Resultate noch näher einzugehen sein.

*b) Optische Versuchsanordnung.*

Der Öffnungswinkel der Optik muß durch eine relativ enge Blende begrenzt werden, damit die Randstrahlen nicht Gebiete verschiedener Temperatur durchsetzen. Ein Öffnungsverhältnis von 1:85 bei einer Bogenlänge von 80 mm war dieser Forderung angemessen. Diese Blende (Durchmesser 10 mm) befand sich direkt vor der abbildenden Linse, einem Achromaten ($f = 600$ mm), der auf dem in die Wand zum Gitterraum eingebauten Spalt ein etwa 2:1 vergrößertes Bild der Lichtquelle entwarf. Mittels Fernrohrbeobachtung wurde jeweils kontrolliert, ob der Spalt im Durchmesser des Bogenbildes lag; Aufnahmen, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt war, wurden von der Auswertung ausgeschlossen.

Vor dem Spalt befand sich ein Relaisverschluß, dessen Betätigung durch eine Belichtungsuhr mit Kontakteinrichtung erfolgte. Die Belichtungszeiten betrugen 0,5 sec ohne und 1 sec mit Intermittenz*. Die dazu benötigte Sektorscheibe war in 28 gleiche Felder und Stege eingeteilt und wurde durch einen mit 1300 Umdrehungen pro Minute umlaufenden Motor betrieben, entsprechend einer Lichtfolgefrequenz von etwa 607 Hz und einem Schwächungsfaktor 2. Die tatsächlichen Belichtungszeiten wurden in jedem Falle durch elektrische Kurzzeitmessung ermittelt und in die Rechnung einbezogen.

Ein 90°-Prisma knickte den Strahlengang gitterseitig aus räumlichen Gründen rechtwinklig ab. Dabei waren hohe Anforderungen an Güte, Sauberkeit und Justierung des Prismas zu stellen. Als Kollimator diente eine Quarzlinse ($f = 2000$ mm)**. Mit einem Achromaten ($f = 1000$ mm) ließ sich das Spektrum erster Ordnung im gesamten Bereich zwischen 5500 und 3800 Å auf 18 cm Plattenlänge befriedigend scharf erfassen.

* Durch Benutzung der Intermittenz ließ sich die gesamte Belichtungszeit genauer messen.

** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung der Optik gedankt.

Das Auflösungsvermögen des 10 cm breiten ROWLAND-Plangitters mit der Gitterkonstanten 568 $mm^{-1}$ konnte wegen der Ausblendung achsennaher Strahlen (s. oben) nur zu einem Bruchteil ausgenutzt werden, was bei der Messung von Gesamtintensitäten keine Schwierigkeiten mit sich bringt.

Für die Absolutmessungen diente zur Normierung des Spektrums ein Kohlebogen nach J. EULER[7]. Als Positivkohle wurde die spektralreine Kohle *Ringsdorff* „RW Spektral II" 5 mm ⌀ und als Negativkohle *Ringsdorff* „Gamma S" verkupfert 4 mm ⌀ verwendet*. Dieser Vergleichsstrahler wurde hinter dem stabilisierten Lichtbogen (Anodenmitte in der optischen Achse) angeordnet und das durch einen Achromaten ($f = 145$ mm) in den Bogenkanal verlegte Kraterbild natürlicher Größe als Vergleichslichtquelle benutzt. Die oben erwähnte Blende begrenzte wiederum den Raumwinkel, nachdem die Elektroden der Hauptlichtquelle entfernt waren. Die Verluste im Achromaten wurden in die Rechnung einbezogen. Mit dem gleichen Kohlebogen ließ sich auch durch Auswechseln der Elektroden gegen eisenhaltige Spektralkohlen *Ringsdorff* „Thera 351" das Eisenspektrum zur Bestimmung der Dispersion gewinnen. Sie lag zwischen 9,5 und 12 Å/mm.

Ein weiterer Strahlengang eines zweiten Kohlebogens senkrecht zur Hauptanordnung wurde im Bedarfsfalle zur Erzeugung spektral zerlegter Schwärzungsmarken durch Einschwenken eines 90°-Prismas vor dem Spalt eingeblendet. Aus dem durch eine Kondensorlinse ($f = 200$ mm) entworfenen Zwischenbild der Lichtquelle wurde ein einwandfreier Anodenbrennfleck ausgesondert. Eine weitere Linse ($f = 600$ mm) bildete die Kondensorblende in geeigneter Größe auf den Spalt ab. Durch entsprechende Ausleuchtung von Kollimator- und Kameralinse sowie Erhöhung der Spaltbreite ließ sich bei gleichmäßiger Ausleuchtung eine Schwärzung erzielen, die die intensitätsreichsten Linien des zu untersuchenden Spektrums bei gleicher Belichtungsdauer einschloß. Ein vor den Spalt gesetztes, geeichtes Platinstufenfilter lieferte die Schwärzungsmarken, wobei ein und dieselbe Belichtungszeit mit und ohne Abschwächungssektor zur Erfassung des vollen Schwärzungsintervalles des Spektrums ausreichte.

### *c) Aufnahme- und Auswerteverfahren.*

Dem im ersten Teil der Arbeit entwickelten Verfahren zufolge ist eine Konstanz der Betriebsbedingungen des Bogens bei den gesamten Messungen nicht erforderlich, sondern lediglich während der Dauer einer Belichtung. Diese Voraussetzung war bei der Auswertung zu beachten, wenn auch die einmal gewählten experimentellen Daten möglichst innegehalten wurden. Um gleichzeitige Intensitätsmessungen an allen interessierenden Spektrallinien durchführen zu können, wurde der kurzwellige Bereich des Spektrums einschließlich $H_\beta$ auf *Hauff*-Pancola-,

* Das Elektrodenmaterial für alle Strahlungsquellen wurde in dankenswerter Weise von der Firma *Ringsdorff*, Mehlem a. Rh. zur Verfügung gestellt.

[7] EULER, J.: Ann. Phys. (6) **11**, 203 (1953).

der übrige Teil auf *Hauff*-Analo-Flavin-Platten aufgenommen und beide Plattensorten verschieden lang mit *Hauff*-Ortonal-Feinkornentwickler entwickelt. Damit ließ sich erreichen, daß das gesamte Spektrum im auswertbaren Schwärzungsbereich lag. Jedes Plattenpaar enthielt vier Stufenspektren, vier Vergleichsspektren und drei Bogenspektren, von denen jeweils zwei für die Auswertung geeignet waren. Lediglich von der letzten Aufnahme war nur ein Bogenspektrum zu verwenden.

Elf Spektren auf sechs Plattenpaaren wurden zusammen mit den zugehörigen Vergleichsspektren ausphotometriert. Da die Linien teilweise recht schmal waren und nur die Bogenachse erfaßt werden durfte, mußte mit relativ engem und nicht allzu hohem Photometerspalt gearbeitet werden, so daß die Plattenkornschwankungen sich bereits störend bemerkbar machten. Aus diesem Grunde erschien die Benutzung eines Registrierphotometers* der Übersichtlichkeit halber zweckmäßiger als die des ebenfalls zur Verfügung stehenden Schnellphotometers. In üblicher Weise wurden die relativen Intensitätswerte über durch Transformation linearisierte Schwärzungskurven gewonnen und die Absolutwerte an Hand des Vergleichsstrahlers ermittelt.

Um die in die Auswertung eingehende Länge der leuchtenden Schicht möglichst genau zu erfassen, wurde der Bogen unmittelbar nach der Belichtung gelöscht und der jeweilige Elektrodenabstand ausgemessen. Der Abbrand beider Kohlen zusammen unter 0,5 mm/sec hält sich bei der kurzen Aufnahmedauer innerhalb vernachlässigbarer Grenzen.

Zur Bestimmung der Plasmazusammensetzung und Temperatur kam als Wasserstofflinie nur $H_\beta$ in Frage. $H_\gamma$ war durch zahlreiche Stickstofflinien zu stark gestört, während die Linienmitte von $H_\delta$ mit dem Schwerpunkt des verbreiterten NI-Dubletts $3s^2P - 3p'^2D^0$ zusammenfiel**. $H_\varepsilon$ liegt bereits im Seriengrenzkontinuum und wurde nicht mehr beobachtet. Die drei zur Auswertung benutzten Sauerstofflinien sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Oszillatorenstärken der OI-Anschlußlinien nach* Jürgens.

| Übergang | Wellenlänge Å | Meßwert der Oszillatorenstärke | Meßfehler % |
|---|---|---|---|
| $(^4S^0)\ 3p\,^5P - 6s\,^5S^0$ | 5438 | $0{,}497 \cdot 10^{-2}$ | 3,3 |
| $(^4S^0)\ 3s\,^3S^0 - 4p\,^3P$ | 4368 | $0{,}641 \cdot 10^{-2}$ | 4,7 |
| $(^4S^0)\ 3s\,^5S^0 - 4p\,^5P$ | 3947 | $0{,}238 \cdot 10^{-2}$ | 6,3 |

* Das benötigte Spezialregistrierpapier wurde von der Firma *Roland Risse*, Flörsheim a. Main freundlichst zur Verfügung gestellt.

** Für eine unwesentliche Beeinträchtigung dieses NI-Dubletts durch $H_\delta$ sprechen folgende Gründe. Erstens liegt die Verbreiterung des Dubletts mindestens eine Größenordnung unter der der Balmer-Linie $H_\delta$. Zweitens sind die Flügel von $H_\delta$ nicht mehr zu erkennen, sondern nur noch ein schwacher einseitiger Abfall des Kontinuums in Richtung zunehmender Wellenlängen. Deshalb ist zu vermuten, daß sich die Linienmitte kaum noch vom Kontinuum abheben wird.

Die Kombination der Wasserstofflinie $H_\beta$ mit diesen drei Sauerstofflinien in jedem der elf Spektren führte zu drei Gruppen von je elf Werten für die Anzahl der neutralen Stickstoffatome pro cm³ und die Temperatur. Bei Fehlerfreiheit der OI-Linien und einwandfreien Messungen würden diese Gruppen völlig übereinstimmen.

Mit den elf Meßwerten, die für jede Stickstofflinie zur Verfügung standen, wurde in der weiteren Rechnung ganz entsprechend verfahren, so daß sich gleichfalls dreimal elf Werte pro Oszillatorenstärke ergaben, über die zunächst getrennt gemittelt wurde. Auf diese Weise wurden 10 Multipletts mit etwa 50 Linien, zum Teil allerdings nicht getrennt, erfaßt. Die übrigen NI-Linien waren entweder noch nicht klassifiziert oder überdeckten sich bei verschiedener Multiplettzugehörigkeit und ließen sich daher nicht auswerten.

## Ergebnisse.

Die aus dem Gleichungssystem mit den Intensitätsmeßwerten der OI-Linien 4368 bzw. 3947 Å für alle elf Spektren einzeln errechneten Werte der Temperatur $T$, der Anzahl der neutralen Stickstoffatome pro cm³ $N_0^N$ und der Anzahl der Elektronen pro cm³ $N_e$ sind in Tabelle 2 aufgeführt. In der 4. Spalte dieser Tabelle sind die sich aus beiden Anschlüssen ergebenden Temperaturmittelwerte pro Spektrum eingetragen, da ein Vergleich mit den in der untersten Zeile aufgeführten Mittelwerten über alle elf Spektren, die als Werte bei mittleren Betriebsbedingungen des Bogens anzusehen sind, sehr aufschlußreich ist. Die Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten der ersten Art, die nur auf den Intensitätsmeßfehlern der beiden Linien relativ zueinander beruhen und keine Systematik aufweisen, sind bedeutend geringer als die von den Mittelwerten der zweiten Art. Das zeigt aber, daß es notwendig war, die

Tabelle 2. *Temperatur, Anzahl der neutralen Stickstoffatome und Elektronen pro Kubikzentimeter.*

| Spektrum Nr. | Temperatur (°K) aus | | Temperatur-mittel | $N_0^N \cdot 10^{-17}$ aus | | $N_e \cdot 10^{-17}$ aus | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | λ 4368 | λ 3947 | | λ 4368 | λ 3947 | λ 4368 | λ 3947 |
| 1 | 12483 | 12342 | 12412 | 3,03 | 3,16 | 9,10 | 8,47 |
| 2 | 12463 | 12678 | 12571 | 3,05 | 2,86 | 8,96 | 9,82 |
| 3 | 12814 | 13016 | 12915 | 2,71 | 2,52 | 10,33 | 11,18 |
| 4 | 13156 | 12820 | 12988 | 2,40 | 2,71 | 11,73 | 10,38 |
| 5 | 12928 | 12855 | 12891 | 2,60 | 2,67 | 10,82 | 10,52 |
| 6 | 12797 | 13106 | 12952 | 2,73 | 2,44 | 10,29 | 11,53 |
| 7 | 12478 | 12519 | 12498 | 3,03 | 2,99 | 9,02 | 9,17 |
| 8 | 12819 | 12841 | 12830 | 2,71 | 2,68 | 10,38 | 10,48 |
| 9 | 12422 | 12340 | 12381 | 3,09 | 3,16 | 8,87 | 8,47 |
| 10 | 12688 | 12428 | 12558 | 2,83 | 3,05 | 9,74 | 8,80 |
| 11 | 12513 | 12749 | 12654 | 2,99 | 2,73 | 9,13 | 10,28 |
| Mittel | 12687 | 12704 | | 2,83 | 2,82 | 9,85 | 9,92 |

Inkonstanz des Bogens von Messung zu Messung zu beachten und bei der Berechnung der Oszillatorenstärken weder über Meßwerte noch über Zwischenwerte, sondern über die einzelnen Endwerte zu mitteln. Man sieht bereits die gute Übereinstimmung beider Wertegruppen. Bezüglich der Elektronendichte sei noch bemerkt, daß hier eine Bestimmung durch Messung von Gesamtintensitäten vorliegt, während sonst meistens Verfahren herangezogen werden, die sich auf die Messung der Linienkonturen beziehen.

Der Anschluß über die OI-Linie 5438 führte zu einer erheblichen systematischen Differenz. Die mittlere Elektronendichte lag über 30%, die Temperatur über 800° K tiefer und die Anzahl der neutralen Stickstoffatome etwa 20% höher. Damit ergaben sich je nach Lage der oberen Terme um einen Faktor 1,8 bis 2 größere Oszillatorenstärken für die NI-Linien. Setzt man den übernommenen Meßwert für die Oszillatorenstärke der OI-Linie als zuverlässig voraus*, so scheint die Hypothese vernünftig, daß in der hier benutzten Lichtquelle, in der das nächstfolgende Glied der betreffenden OI-Serie fehlt, die Linie bereits vom vorgerückten Seriengrenzkontinuum erfaßt worden ist**. (Die Serie ist starken Verbreiterungserscheinungen unterworfen.) Alle aus dem Anschluß an OI 5438 folgenden Endergebnisse wurden daher verworfen.

Tabelle 3. $f_m^n \cdot 10^3$, NI 4935 Å *angeschlossen an zwei OI-Linien.*

| Spektrum Nr. | Oszillatorenstärke $f \cdot 10^3$, NI 4935 Å aus | |
|---|---|---|
| | λ 4368 | λ 3947 |
| 1 | 2,10 | 2,35 |
| 2 | 2,27 | 1,99 |
| 3 | 2,41 | 2,18 |
| 4 | 2,01 | 2,38 |
| 5 | 2,17 | 2,25 |
| 6 | 2,15 | 1,84 |
| 7 | 2,04 | 1,99 |
| 8 | 1,98 | 1,96 |
| 9 | 2,22 | 2,35 |
| 10 | 2,47 | 2,91 |
| 11 | 2,15 | 1,82 |
| Mittel | 2,18 | 2,18 |
| Fehler | 2% | 4% |

In der Tabelle 3 sind als Beispiel alle einzelnen Meßwerte der Absorptionsoszillatorenstärke der NI-Linie 4935 Å samt dem formal berechneten wahrscheinlichsten Fehler des arithmetischen Mittels aufgeführt. Die absolut genommenen Differenzen gehen innerhalb der einzelnen Spektren gleichsinnig mit denen in Tabelle 2, während die Differenzen innerhalb der Spalten beider Tabellen infolge der zufälligen Intensitätsmeßfehler der NI-Linien keine Korrelationen mehr aufweisen.

In der Tabelle 4 stehen in der 4. Spalte die für die Oszillatorenstärken aus der Mittelung über beide Anschlüsse erhaltenen Endresultate, wobei die Unterschiede in den individuellen und den durch die übernommenen Meßwerte bedingten Fehlern berücksichtigt sind. Praktisch

* Im wasserstabilisierten und im wasser- und sauerstoffstabilisierten Lichtbogen wurde auch die folgende Linie derselben Serie bei 75 Amp beobachtet.

** Zur Erreichung von Übereinstimmung mit den anderen Anschlußwerten hätten die gemessene Intensität um einen Faktor 1,8 höher liegen müssen.

Tabelle 4. *NI-Absorptionsoszillatorenstärken* $f_m^n$.

| Nr. | 1 Termübergang unterer Term / oberer Term | 2 $j_n - j_m$ | 3 Wellenlänge Å | 4 Oszillatorenstärke $f_m^n \cdot 10^3$ | 5 Fehler* zuf. % | 5 Fehler* ges. | 6 Vergleich der relativen $f$-Werte* gem. | 6 Vergleich der relativen $f$-Werte* Russell |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $2s^2\,2p^2(^3P)\,3p\,^2P^0$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 5401/12 | 0,962 | 5 | . | 16,7 | 16,7 |
| | $2s^2\,2p^2(^1S)\,3s\,^2S$ | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 5411,88 | 0,928 | 5 | . | 16,1 | 16,7 |
| | | $^1/_2 - {}^1/_2$ | 5401,45 | 1,03 | 6 | . | 17,8 | 16,7 |
| 2 | $2s\,2p^4 - {}^4P$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 5329/78 | 1,09 | 4 | : | 8,33 | 8,33 |
| | $2s^2\,2p^2(^3P)\,4p\,^4D^0$ | $^1/_2 - {}^1/_2$ | 5378,45 | 0,572 | 6 | :: | 4,38 | 4,17 |
| | | $^1/_2 - 1^1/_2$ | 5373 | 0,236 | 5 | :: | | |
| | | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | | | | | | |
| | | $^1/_2 - 1^1/_2$ | 5372,66 | 0,592* | 5 | :: | 4,53 | 4,17 |
| | | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 5373 | 0,059* | 5 | :: | 0,45 | 0,417 |
| | | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 5367,27 | 0,274 | 5 | :: | 2,10 | 2,67 |
| | | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 5356 | 0,337 | 4 | : | | |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | | | | | | |
| | | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 5356,77 | 0,808* | 4 | : | 6,18 | 5,25 |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | 5354,5 | 0,0256* | 4 | : | 0,196 | 0,167 |
| | | $2^1/_2 - 2^1/_2$ | 5344,23 | 0,126 | 6 | :: | 0,96 | 1,5 |
| | | $2^1/_2 - 3^1/_2$ | 5328,70 | 0,877 | 4 | : | 6,71 | 6,67 |
| 3 | $2s\,2p^4 - {}^4P$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 5281/5315 | 0,946 | 3 | : | 8,33 | 8,33 |
| | $2s^2\,2p^2(^3P)\,4p\,^4P^0$ | $^1/_2 - {}^1/_2$ | 5314,86 | 0,191 | 7 | ::: | 1,69 | 1,39 |
| | | $^1/_2 - 1^1/_2$ | 5309/11 | 0,403 | 4 | : | | |
| | | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | | | | | | |
| | | $^1/_2 - 1^1/_2$ | 5310,60 | 0,605* | 4 | : | 5,34 | 6,94 |
| | | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 5309,48 | 0,302* | 4 | : | 2,66 | 3,47 |
| | | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 5304,99 | 0,150 | 5 | :: | 1,32 | 1,11 |
| | | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 5293/94 | 0,338 | 4 | : | | |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | | | | | | |
| | | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 5293,49 | 0,423* | 4 | : | 3,73 | 3,75 |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | 5292,74 | 0,280* | 4 | : | 2,47 | 2,50 |
| | | $2^1/_2 - 2^1/_2$ | 5281,18 | 0,759 | 3 | : | 6,70 | 5,56 |
| 4 | $2s\,2p^4 - {}^4P$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 5170/87 | 0,468 | 5 | : | 8,33 | 8,33 |
| | $2s^2\,2p^2(^3P)\,4p\,^4S^0$ | $^1/_2 - 1^1/_2$ | 5186,60 | 0,495 | 4 | : | 8,84 | 8,33 |
| | | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 5181,39 | 0,479 | 5 | : | 8,56 | 8,33 |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | 5169,62 | 0,449 | 6 | : | 8,02 | 8,33 |
| 5 | $2s^2\,2p^2(^3P)\,3p\,^2S^0$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 5201,6 | 18,7 | 6 | :. | | |
| | $2s^2\,2p^2(^3P)\,5d\,^2P$ | $^1/_2 - 1^1/_2$ | | 12,5* | 6 | :. | | |
| | | $^1/_2 - {}^1/_2$ | | 6,23* | 6 | :. | | |
| 6 | $2s^2\,2p^2(^3P)\,3s\,^2P$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 4915/35 | 2,09 | 4 | . | 16,7 | 16,7 |
| | $2s^2\,2p^2(^3P)\,4p\,^2S^0$ | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 4935,03 | 2,18 | 3 | . | 17,4 | 16,7 |
| | | $^1/_2 - {}^1/_2$ | 4914,90 | 1,92 | 4 | . | 15,3 | 16,7 |
| 7 | $2s^2\,2p^2(^3P)\,3p\,^2P^0$ | $f_{ges}\rightarrow$ | 4386/92 | 1,19 | 5 | . | 16,7 | 16,7 |
| | $2s^2\,2p^2(^1D)\,3d\,^2S$ | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 4392,42 | 1,17 | 4 | . | 16,3 | 16,7 |
| | | $^1/_2 - {}^1/_2$ | 4385,53 | 1,24 | 5 | . | 17,3 | 16,7 |

*Tabelle 4.* (Fortsetzung.)

| Nr. | 1 Termübergang unterer Term oberer Term | 2 $j_n - j_m$ | 3 Wellenlänge Å | 4 Oszillatorenstärke $f_{nm} \cdot 10^3$ | 5 Fehler* zuf. % | 5 Fehler* ges. | 6 Vergleich der relativen $f$-Werte* gem. | 6 Russell |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $f_{ges} \rightarrow$ | 4215/30 | 1,31 | 3 | . | | |
| | | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | 4230,35 | 0,395* | 3 | . | | |
| | | $1^1/_2 - {}^1/_2$ | 4224,74 | 0,546* | 3 | . | | |
| 8 | $2s^2\,2p^2\,(^3P)\,3s\,^4P$ | $2^1/_2 - 2^1/_2$ | 4223,04 | 0,922* | 3 | . | | |
| | $2s^2\,2p^2\,(^3P)\,4p\,^4P^0$ | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 4222,12 | 0,175* | 3 | . | | |
| | | ${}^1/_2 - {}^1/_2$ | 4218,87 | 0,217* | 3 | . | | |
| | | ${}^1/_2 - 1^1/_2$ | 4215,92 | 1,08* | 3 | . | | |
| | | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 4214,73 | 0,588* | 3 | . | | |
| | | $f_{ges} \rightarrow$ | 4138/51 | 1,42 | 4 | . | 8,33 | 8,33 |
| 9 | $2s^2\,2p^2\,(^3P)\,3s\,^4P$ | $2^1/_2 - 1^1/_2$ | 4151,46 | 1,60 | 4 | : | 9,31 | 8,33 |
| | $2s^2\,2p^2\,(^3P)\,4p\,^4S^0$ | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 4143,42 | 1,27 | 4 | . | 7,39 | 8,33 |
| | | ${}^1/_2 - 1^1/_2$ | 4137,63 | 1,25 | 5 | . | 7,28 | 8,33 |
| | | $f_{ges} \rightarrow$ | 4100/14 | 11,4 | 4 | :: | | |
| 10 | $2s^2\,2p^2\,(^3P)\,3s\,^2P$ | $1^1/_2 - 1^1/_2$ | 4114,90 | 5,67* | 4 | :: | | |
| | $2s^2\,2p^2\,(^1D)\,3p\,^2D^0$ | $1^1/_2 - 2^1/_2$ | 4109,98 | 10,3* | 4 | :: | | |
| | | ${}^1/_2 - 1^1/_2$ | 4099,94 | 2,28* | 4 | :: | | |

Spalte 4: Werte mit * durch Rechnung nach Russell getrennt. Spalte 5: Zufälliger Fehler in %, Gesamtfehler: . = 15%, : = 20%, :. = 25%, :: = 30%, ::: = 40%. Spalte 6: Normierung $\sum(2j_n+1) \cdot f_{\text{Komp}} = f_{\text{ges}} \cdot \sum(2j_n+1) = 100$. (Geringe $v$-Abhängigkeit ist vernachlässigt.)

völlig voneinander im Spektrum getrennt waren lediglich die Komponenten der drei Dubletts $3p^2P^0 - 3s''^2S$, $3s^2P - 4p^2S^0$ und $3p^2P^0 - 3d'^2S$. Die Komponenten der anderen Multipletts wurden, soweit sie nicht zu dicht zusammenlagen, durch graphische Aufteilung der sich überlappenden Flügel nach Schätzung getrennt, der dann noch verbleibende Rest — in der Tabelle durch einen Stern gekennzeichnet — unter Verwendung der Russell-Tafeln[8] aus den entsprechenden Gesamtintensitäten errechnet. In allen Fällen, in denen Gesamt-$f$-Werte für zwei oder mehrere Linien oder für das ganze Multiplett angegeben sind, sind in die Intensitätsformel (1a) der mittlere obere Termwert und die einfache Summe der statistischen Gewichte der beteiligten unteren Terme eingesetzt worden.

Die wahrscheinlichsten Fehler des arithmetischen Mittels, aufgeführt in der ersten Fehlerspalte, erfassen die zufälligen Meßfehler der Intensitäten und der Länge der leuchtenden Schicht. Dazu sind in der Gesamtfehlerspalte noch als systematische Fehler die Fehler der übernommenen OI-$f$-Werte, die Fehler der Absolutmessung und die Fehler durch falsche

[8] Russell, H. N.: Ap. J. **83**, 129 (1936).

Festlegung des Untergrundes mit dem ihrem Einfluß entsprechenden Gewicht versehen addiert. Der zuletzt genannte Fehler des Linienuntergrundes wirkt sich besonders bei schwachen und bei verbreiterten Linien aus und muß berücksichtigt werden, da kaum eine Linie frei von allerdings weitaus breiteren Fremdlinien war, die für die Ausmessung als Pseudokontinuum gelten konnten.

Um die systematischen Fehler in ihrer Auswirkung auf das Endergebnis exakt beurteilen zu können, wäre an sich eine Fehlerrechnung erforderlich, was bei dem komplizierten Gleichungssystem kaum möglich ist. Auf Grund der durch die 33fache Lösung des Systems mit den verschiedenen Intensitätswerten gewonnenen Erfahrung lassen sich die Fehler aber abschätzen. Diese Abschätzungen werden als Fehlerfaktoren angegeben, d.h. mit diesen Faktoren sind die jeweiligen bekannten oder geschätzen prozentualen systematischen Fehler der Meßwerte multipliziert, ehe sie als Beiträge zum Endfehler verwandt wurden:

| | |
|---|---|
| Intensitätsmeßfehler der NI-Linien . . . . . | 1,0 |
| Intensitätsmeßfehler der OI-Linien . . . . . | 1,1—1,15 |
| Meßfehler der übernommenen OI-$f$-Werte . . . . | 1.1—1,15 |
| Fehler in der Absolutmessung der Intensitäten . | 0,1—0.15 |

Fehler durch falsche Festlegung des Linienuntergrundes sind als Intensitätsmeßfehler anzusehen. Fehler in der Messung der Wasserstofflinie $H_\beta$ sind von untergeordneter Bedeutung. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß es auf die Genauigkeit der Absolutmessung an sich gar nicht so sehr ankommt.

### Vergleich der Meßwerte mit der Theorie.

Unter der Voraussetzung von LS-Kopplung lassen sich die relativen Oszillatorenstärken innerhalb eines Multipletts unter Verwendung der RUSSELL-Tafeln[9] vergleichen. Dieser Vergleich ist in Tabelle 4, Spalte 6 durchgeführt, soweit die Komponenten getrennt wahrnehmbar waren. Die geringen Wellenlängendifferenzen sind dabei außer acht gelassen, entsprechend einer Vereinfachung der exakteren Additionsregel der $f$-Werte:

$$\frac{f_{\text{Mult}}}{\nu_0} \cdot \sum_{j_n} (2j_n + 1) = \sum_{\text{Komp}} \frac{f_{\text{Komp}} \cdot (2j_n + 1)}{\nu_{\text{Komp}}} \rightarrow f_{\text{Mult}} \cdot \sum_{j_n} (2j_n + 1) = \sum_{\text{Komp}} f_{\text{Komp}} \cdot (2j_n + 1).$$

Der Wert der Summe wurde auf 100 normiert (s. Anmerkung, Tabelle 4). Das Termsystem des NI deutet bereits auf Abweichungen von der LS-

[9] RUSSELL, H. N.: Ap. J. **83**, 129 (1936).

Kopplung hin. Die Terme liegen teilweise invertiert und die LANDÉsche Intervallregel trifft nicht immer zu.

Die Abweichungen in den drei Dubletts (SP-Übergänge) liegen innerhalb 10% und sind am höchsten bei den Linien 4915/35, denen indes aber die größte Meßgenauigkeit zuzusprechen ist. Von den beiden SP-Kombinationen des Quartettsystems zeigen die einen Werte recht gute Übereinstimmung, während bei dem anderen Übergang relativ hohe Differenzen auftreten. In den PP- und PD-Übergängen, die die meisten Komponenten enthalten, sind von vornherein höhere Abweichungen zu erwarten. Auffallend ist die Differenz von 50% bei der Linie 5344,23 Å.

Nach BATES und DAMGAARD[10], die Tafeln zur schnellen Berechnung der radialen Eigenfunktionen aufgestellt haben, ist die absolute Oszillatorenstärke eines Multipletts gegeben durch

$$f_m^n = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot e^2 \cdot g_n} \cdot S = \frac{304}{\lambda} \cdot \frac{1}{g_n} \cdot S,$$

wobei $S = S(M) \cdot S(L) \cdot \sigma^2$ ist.

Die Wellenlänge $\lambda$ ist in Å einzusetzen. Die Linienstärke $S$ in atomaren Einheiten $(e^2 \cdot a^2)$ enthält den Multiplettfaktor $S(M)$, den man nach GOLDBERG[11] berechnet, den Komponentenfaktor für die einzelne Linie $S(L)$, der wie oben nach RUSSELL zu bestimmen ist, und den Anteil der radialen Eigenfunktionen:

$$\sigma^2 = \frac{1}{4l^2 - 1} \cdot \left( \int_0^\infty R_n \cdot R_m \cdot r \cdot dr \right)^2,$$

wobei $l$ die höhere Quantenzahl des Überganges, $R_n/r$ und $R_m/r$ die radialen Wellenfunktionen des Ausgangs- bzw. Endzustands bedeuten.

Das approximative Rechenverfahren ist nur anwendbar, wenn oberer und unterer Term des betreffenden Multipletts auf einem gemeinsamen Term des nächsthöheren Ions (parent term) aufbauen. Letzteres trifft lediglich für vier der zehn gemessenen Multipletts zu.

Tabelle 5. *Gemessene und berechnete absolute $f_m^n$-Werte.*

| Termübergang $T_n - T_m$ | $f_m^n \cdot 10^3$ gem. | ber. |
|---|---|---|
| $2s^2\,2p^2(^3P)\,3p\,^2S^0 - 5d\,^2P$ . . . . . | 18,7 | 13,9 |
| $2s^2\,2p^2(^3P)\,3s\,^2P - 4p\,^2S^0$ . . . . . | 2,09 | 2,37 |
| $2s^2\,2p^2(^3P)\,3s\,^4P - 4p\,^4P^0$ . . . . . | 1,31 | 1,77 |
| $2s^2\,2p^2(^3P)\,3s\,^4P - 4p\,^4S^0$ . . . . . | 1,42 | 3,10 |

[10] BATES u. DAMGAARD: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A, N. 842, **242**, 101 (1949).

[11] GOLDBERG: Ap. J. **82**, 1 (1935) (relative Linienstärken); **84**, 11 (1936) (Normierungsfaktoren $a$).

Die errechneten und die gemessenen $f$-Werte dieser Multipletts sind in der Tabelle 5 gegenübergestellt. Leider läßt sich keine Aussage über die Fehler des Rechenverfahrens machen. Auffallend ist die Differenz der letzten Werte. Die anderen Werte können als befriedigend gelten, wenn man berücksichtigt, daß die Berechnung des ersten Wertes nur mit geringfügiger Extrapolation möglich war, während die beiden anderen Werte Interpolationen in der Nähe von Nullstellen erforderten.

## Zusammenfassung.

Die Absorptionsoszillatorenstärken der Linien von 10 NI-Multipletts wurden jeweils durch Messung dreier absoluter Intensitäten aus einem neunfachen Gleichungssystem bestimmt. Dabei reichten acht Gleichungen und zwei Meßwerte zur Ermittelung der Plasmazusammensetzung und der Temperatur aus.

Der Anschluß an die OI-Linien 4368 und 3947 Å führte zu Ergebnissen, die innerhalb 4% übereinstimmten. Beim Anschluß an die OI-Linie 5438 Å ergaben sich erhebliche Differenzen. Die Resultate wurden jedoch als prinzipiell fehlerhaft erkannt und verworfen.

Der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten relativ nach Russell und absolut nach Bates und Damgaard führte in vielen Fällen zu befriedigenden Übereinstimmungen, in manchen Fällen aber auch zu größeren Abweichungen.

Es mag abschließend noch bemerkt werden, daß sich die in dieser Arbeit verwendete Methode auch auf höhere Ionisationen und mehr Elemente im Plasma ausdehnen läßt.

Dem Direktor des Institutes für Experimentalphysik der Universität Kiel, Herrn Professor Dr. W. Lochte-Holtgreven, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und die apparativen Hilfsmittel zur Verfügung stellte, danke ich besonders für sein stetes förderndes Interesse.

Dr. H. Motschmann, Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 93—117 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.

# Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander.

Von

Herwig Schopper.

Mit 11 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 22. Mai 1955.)*

Die Bestimmung kleiner Diffusionskoeffizienten ($D \leq 10^{-13}$ cm²/sec) ist bei allen bisher bekannten Verfahren mit einer großen Unsicherheit behaftet, da hierbei dünne Schichten ($d < 1\mu$) verwendet werden müssen, deren Dicken nur ungenau bestimmt werden konnten. Durch Messung der absoluten Lichtphase bei Reflexion an den Metallschichten können Dicken bis herab zu etwa 40 m$\mu$ in einfacher Weise gemessen werden. Zweckmäßigerweise dampft man die zu untersuchenden Metalle nacheinander im Hochvakuum auf eine Glasunterlage auf und bestimmt die Schichtdicke der zuerst aufgedampften Schicht und der Doppelschicht. Die Gesamtdicke kann während der Diffusion laufend verfolgt werden. Dadurch können Volumenänderungen, die auf den Diffusionsmechanismus Rückschlüsse erlauben, festgestellt werden. Der Ablauf der Diffusion wird durch Messung des Reflexionsvermögens verfolgt. Da die Eindringtiefe des Lichtes in Metallen gering ist (etwa 40 m$\mu$), können dünnere Schichten verwendet werden, als dies z. B. bei der Beobachtung der Röntgenbeugung möglich ist. — Das neue Verfahren wird benutzt, um die Diffusionskoeffizienten für das System Au—Pb zwischen 18 und 100° C zu messen. Durch Röntgenbeugungsaufnahmen wird nachgewiesen, daß bei der Diffusion intermetallische Verbindungen entstehen.

## *1. Einleitung.*

Im Gegensatz zur Diffusion in Ionenkristallen ist die Diffusion in Metallen trotz umfangreichen experimentellen Materials noch sehr wenig geklärt. Besonders schwierig erwies es sich, den großen, experimentell beobachteten Bereich der Diffusionskoeffizienten ($D = 10^{-6}$ bis $10^{-18}$ cm²/sec)[1] zu deuten. Über die Platzwechselvorgänge liegen bisher nur einige grobe Abschätzungen vor[2]. Aber auch neuere Versuche[3], eine phänomenologische Theorie der Metalldiffusion zu entwickeln, sind noch nicht recht befriedigend.

Im allgemeinen läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten darstellen durch die Gleichung

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \tag{1}$$

[1] Vgl. Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, S. 232. 1952.

[2] Le Claire, A. B.: Progr. Metal Phys. **4**, 300 (1953).

[3] Zener, C.: J. Appl. Phys. **22**, 372 (1951). — Le Claire, A. B.: l. c., S. 295ff.

Dabei bedeutet $E$ die Aktivierungsenergie pro g-Atom und $D_0$ eine Konstante, die mit der „freien Weglänge" und der Schwingungsfrequenz der Atome zusammenhängt[4].

Besonders wichtig ist die Ausdehnung der Diffusionsmessungen zu niedrigeren Temperaturen (wenn möglich bis zu Zimmertemperatur und tiefer), d. h. aber zu kleineren Diffusionskoeffizienten. Solche Messungen sind deshalb von Bedeutung, da eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie wegen der relativ großen Ungenauigkeit der Einzelmessungen nur dann möglich ist, wenn sich die Messungen über einen möglichst großen Temperaturbereich erstrecken. Darüber hinaus wurde aber kürzlich von NOWICK[5] die Auswertung fast aller bisherigen Messungen angezweifelt, da der eigentlichen Volumendiffusion eine im allgemeinen schneller ablaufende Korngrenzendiffusion überlagert sein kann. Eine Trennung dieser beiden Anteile ist nur dann möglich, wenn der Temperaturbereich nach unten erweitert wird, so daß in einer $\log D - (1/T)$-Darstellung Knicke erkannt werden können.

*Sollen kleine Diffusionskoeffizienten innerhalb tragbarer Beobachtungszeiten gemessen werden, so muß man zu dünnen Schichten übergehen.* Dies sieht man ohne weiteres aus der für Diffusionsprozesse allgemein gültigen Beziehung

$$\overline{x^2} = 2Dt, \qquad (2)$$

in der $\overline{x^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat und $t$ die Zeit bedeutet. Soll etwa in einem Tag ($\approx 8 \cdot 10^4$ sec) ein Diffusionskoeffizient $D = 10^{-14}$ cm²/sec gemessen werden, dann muß dazu eine Schichtdicke von etwa $d = 4 \cdot 10^{-5}$ cm $= 0{,}4\,\mu$ benutzt werden. Die Bestimmung so geringer Schichtdicken stellte bei allen bisherigen Verfahren die Hauptschwierigkeit dar.

Bisher konnten die kleinsten Diffusionskoeffizienten auf folgende Weise gemessen werden: Auf ein kompaktes Metall wurde durch Verdampfen oder elektrolytisch eine dünne Schicht eines zweiten Metalles aufgebracht. Die Konzentration des Unterlagemetalles an der Oberfläche der dünnen Schicht wird in Abhängigkeit von der Diffusionszeit gemessen. Dies ist auf folgende Weisen möglich[6]:

a) Die Oberfläche wird mit einem *chemischen Ätzmittel* behandelt. Solange die Schicht einen bestimmten Mindestgehalt an edler Komponente besitzt, wird sie nicht angegriffen. Dadurch kann der Zeitpunkt, an dem diese Konzentration erreicht ist, bestimmt werden. Es konnten

[4] JOST, W.: l. c., S. 135.

[5] NOWICK, A. S.: J. Appl. Phys. **22**, 1182 (1951). Vgl. auch LE CLAIRE, l. c., S. 286.

[6] JOST, W.: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 103 ff. 1937.

Schichtdicken bis zu etwa $10^{-6}$ cm verwendet werden, jedoch konnten mit dieser Methode bisher nur wenige Metallpaare (z. B. Au—Ag) untersucht werden.

b) Die Konzentration an der Oberfläche wird durch *röntgenographische Vermessung* der Gitterkonstanten ermittelt. Die noch anwendbaren Schichtdicken müssen etwa gleich oder dicker als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Metall sein. Bei Schichtdicken von $10^{-4}$ cm $= 1\,\mu$ konnten noch Messungen ausgeführt werden.

c) Schließlich können auch mit Hilfe von *radioaktiven Isotopen* kleine Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine dünne Schicht der radioaktiven Atome auf dem kompakten Metall niedergeschlagen. Die Atome diffundieren in das Metall und gehen, wenn ihre Eindringtiefe größer als die Reichweite der radioaktiven Strahlung ist, für die Zählung verloren. Die effektive Schichtdicke ist also etwa gleich der Reichweite. $\alpha$-Strahlen mit einer Energie von einigen MeV besitzen selbst in Blei noch eine Reichweite von etwa $^1/_{30}$ mm. Kleinere Reichweiten besitzen die beim radioaktiven Zerfall erzeugten Rückstoßkerne. So haben die beim Zerfall von ThB entstehenden ThC''-Kerne eine Reichweite von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ cm $= 30\,\mathrm{m}\mu$. Diese Methode hat große Bedeutung für die Untersuchung der Selbstdiffusion erlangt. Da die Reichweiten jedoch nur ungenau bestimmt werden können, ist eine genaue Ermittlung von kleinen Diffusionskoeffizienten nicht möglich.

Die Dickenbestimmung erfolgte bei den Methoden a), b) und c) meist durch Wägung, wobei aber Meßfehler bis zu 25% auftreten können. Da die effektive Dichte von dünnen Schichten manchmal von derjenigen des kompakten Metalles abweicht, können auch systematische Fehler auftreten.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß mit Hilfe optischer Untersuchungen die untere Grenze der noch meßbaren Diffusionskoeffizienten erreicht werden kann bei gleichzeitiger Steigerung der Meßgenauigkeit *. Dies kann dadurch erreicht werden, daß mit Hilfe der von Fleischmann[7] angegebenen Methoden zur Messung absoluter Lichtphasen an stark absorbierenden Medien eine genaue Dickenbestimmung ermöglicht wird. Zu diesem Zweck dampft man die beiden zu untersuchenden Metalle in

* Die Messung von kleinsten Diffusionskoeffizienten ist nach unten begrenzt durch die dünnsten noch anwendbaren Schichten. Metallschichten mit Dicken kleiner als etwa 20 m$\mu$ sind nicht mehr kompakt, wenn sie bei Zimmertemperatur aufgedampft werden. Sie besitzen im allgemeinen eine aufgelockerte Struktur. Sieht man von besonderen Aufdampfbedingungen (tiefe Temperatur, Bekernung und ähnliches) ab, dann hängt die untere Grenze der noch meßbaren Diffusionskoeffizienten nur von der zur Verfügung stehenden Zeit ab.

[7] Fleischmann, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).

Form eines schmalen Streifens nacheinander im Hochvakuum auf eine Glasunterlage auf. Die Dickenmessung erfolgt durch Phasenmessung bei der Reflexion des Lichtes von der Luftseite her, die Diffusion dagegen wird durch Messung des Reflexionsvermögens bei Reflexion von der Glasseite her verfolgt. Die dünnsten noch verwendbaren Schichten können etwa gleich der Eindringtiefe des Lichtes im Metall sein. Hier wurden Schichten mit einer Dicke von etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm $= 40\,\mathrm{m}\mu$ noch benutzt.

Die neue Methode wurde angewandt, um die Diffusion im System Au—Pb zwischen 18 und 100° C zu untersuchen. Auch bei Zimmertemperatur konnte der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Bisher lagen bei so niedrigen Temperaturen keine direkten Messungen der Diffusionskoeffizienten in Metallen vor. Nur in einigen Sonderfällen konnten Bestimmungen auf indirekte Weise (Messung anelastischer Nachwirkungen[8]) bei so niedrigen Temperaturen ausgeführt werden.

Im Laufe der letzten Jahre wurde in einer Reihe von Arbeiten die Diffusion in Doppelmetallschichten untersucht. Dabei wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des Reflexionsvermögens, Elektronenbeugungs- und mikroskopische Untersuchungen ausgeführt[9]. Nur in einem Sonderfall konnte die Schichtdicke und damit der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, allerdings betrug die Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung 25 %[10]. In allen übrigen Arbeiten wurden die Diffusion und die dabei etwa auftretenden intermetallischen Verbindungen nur qualitativ untersucht.

Großes Interesse fanden in der jüngsten Vergangenheit die bei der Diffusion auftretenden Volumenänderungen[11]. Die hier beschriebene Methode ist geeignet, auch darüber Aufschlüsse zu geben, da die Dicke der Doppelschicht während der Diffusion laufend gemessen werden kann. Dadurch ist es z. B. möglich, zu unterscheiden, ob sich bei der Diffusion die verschiedenen Metallatome gegenseitig ersetzen oder ob das eine Metall auf Zwischengitterplätzen des anderen eingebaut wird.

### *2. Die optische Untersuchung der Diffusion in Doppelmetallschichten (Prinzip und Auswertungsmöglichkeiten).*

Bei der optischen Untersuchung der Diffusion von Metallen geht man zweckmäßigerweise folgendermaßen vor: Auf eine interferometrisch

[8] LE CLAIRE, A. B.: Progr. Metal Phys. **4**, 316 (1953).

[9] STAHL, A.: Z. angew. Phys. **3**, 349 (1951). — BOETTCHER, A.: Z. angew. Phys. **2**, 193 (1950). — BOETTCHER, A., u. R. THUN: Optik **11**, 22 (1954). — BELSER, R. B., u. M. C. CHESTER: Phys. Rev. **93**, 390, 937 (1954). — WOLF, W. E., u. R. B. BELSER: Phys. Rev. **93**, 930 (1954). — RAUDEBAUGH, R. J., u. R. B. BELSER: Phys. Rev. **93**, 930 (1954).

[10] MOHR, TH.: Ann. Phys. **14**, 367 (1954).

[11] LE CLAIRE, A. B.: Progr. Metal Phys. **4**, 265 (1953).

plane Glasunterlage, die mit einer geeigneten Blende abgedeckt werden kann, wird zunächst ein Metall in Form eines Streifens aufgedampft. Durch Messung der absoluten Lichtphase bei Reflexion von der Luftseite her wird die Dicke bestimmt. Dann wird darauf ein gleich großer Streifen eines zweiten Metalles * aufgedampft und die Gesamtdicke gemessen (wie gleich gezeigt wird, ist die Auswertung am einfachsten, wenn die zweite Schicht wesentlich dicker als die erste ist). Dann wird die Glasunterlage möglichst rasch auf die Temperatur gebracht, bei der die Diffusion untersucht werden soll. Der Diffusionskoeffizient läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, aus dem zeitlichen Verlauf des Konzentrationsverhältnisses beider Metalle an der Grenzfläche Metallschicht—Glasunterlage berechnen. Dieses Konzentrationsverhältnis läßt sich aus der Messung des Reflexionsvermögens bei Lichteinfall von der Glasseite her ableiten, wenn der Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen und Konzentration bekannt ist. Im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich läßt sich praktisch für alle Metallpaare eine Wellenlänge finden, bei der sich das Reflexionsvermögen mit der Konzentration stark ändert. Dies ist dann der Fall, wenn das Reflexionsvermögen der reinen Metalle sehr unterschiedlich ist.

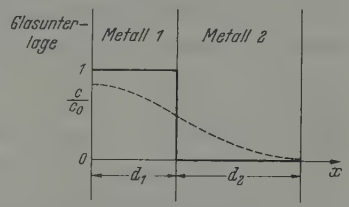



Fig. 1. Die Doppelmetallschicht. Konzentrationsverlauf für Metall 1 bei Beginn (ausgezogen) und während (gestrichelt) der Diffusion (schematisch).

Um den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten $D$ und dem zeitlichen Verlauf der Konzentration zu gewinnen, muß die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3}$$

für das in Fig. 1 dargestellte System gelöst werden. Als Randbedingung ist zu fordern, daß der Diffusionsstrom $j = -D \cdot dc/dx$ an den Grenzflächen $x = 0$ und $x = d_1 + d_2$ verschwindet.

*a) Lösung für $d_2/d_1 \gg 1$.* Für den Fall, daß $d_2$ sehr groß gegen $d_1$ ist und daß $D$ nicht von $t$ und $c$ abhängt, erhält man für die Grenzfläche Metall—Glas ($x = 0$) die Lösung[12]

$$c/c_0 = \psi\left(d/2\sqrt{Dt}\right). \tag{4}$$

$c_0$ ist die Anfangskonzentration des Metalles 1 und $\psi$ bedeutet das Gausssche Fehlerintegral $\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\zeta^2} d\zeta$. Der Verlauf der Konzentration

* Bei geeigneter Aufdampftechnik ist es auch möglich, als Ausgangsschichten Legierungen der beiden Metalle mit verschiedener Zusammensetzung zu benutzen.

[12] Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids and Gases, S. 23. 1952.

als Funktion der dimensionslosen Größe $2\sqrt{Dt}/d_1$ ist in Fig. 2 dargestellt.

*b) Lösung für $d_2/d_1 \approx 1$.* Bei der praktischen Ausführung läßt sich nicht immer erreichen, daß $d_2 \gg d_1$ ist. Sind die Dicken der beiden Schichten etwa vergleichbar, dann läßt sich die Lösung der Gl. (3) mit den angegebenen Randbedingungen nur als Reihe angeben. Sie lautet für die Stelle $x = 0$[13]

$$\frac{c}{c_0} = \frac{d_1}{d_1 + d_2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot e^{-\left[\left(\frac{n\pi}{d_1+d_2}\right)^2 Dt\right]} \cdot \sin \frac{n\pi d_1}{d_1 + d_2}. \tag{5}$$

Außer für sehr kleine $t$ konvergiert diese Reihe sehr rasch. Für verschiedene Verhältnisse $d_1/d_2$ ist die Lösung (5) in Fig. 2 dargestellt. Man erkennt, daß die verschiedenen Lösungen sich am Anfang nicht unterscheiden und erst in der Nähe der Endeinstellung voneinander abweichen. Um von verschiedenen Dickenverhältnissen unabhängig zu sein, ist es daher am zweckmäßigsten, für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nur den gemeinsamen Teil der Lösungen zu benutzen. Für die rechnerische Auswertung genügt es dann, die für $d_2 \to \infty$ gültige Lösung (4) zu betrachten.

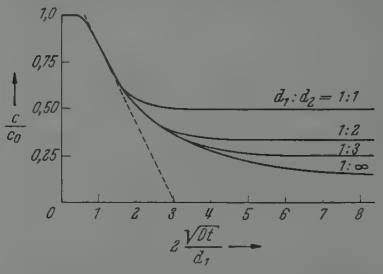



Fig. 2. Der Verlauf der Konzentration von Metall 1 an der Grenzfläche $x = 0$ (vgl. Fig. 1) als Funktion der dimensionslosen Größe $2\sqrt{Dt}/d_1$ für verschiedene Dickenverhältnisse $d_1:d_2$. Im Wendepunkt bei $2\sqrt{Dt}/d_1 = 1$ wurde die Tangente eingezeichnet.

Die *Berechnung von D* ist auf verschiedene Weise möglich. α) *Idealfall* (keine Anwärmzeit): $c/c_0$ als Funktion von $2\sqrt{Dt}/d_1$ aufgetragen (vgl. Fig. 2), besitzt bei der Abszisse 1 einen Wendepunkt. Trägt man daher das experimentell bestimmte $c/c_0$ als Funktion von $2\sqrt{t}/d_1$ auf und bestimmt den Wendepunkt, dann läßt sich $D$ berechnen aus der Gleichung

$$D = \left\{\frac{d_1}{2\sqrt{t}}\right\}^2_{\text{Wendepunkt}}. \tag{6}$$

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit besteht darin, daß man im Wendepunkt die Tangente anlegt und ihren Schnittpunkt mit der Abszissenachse ermittelt (vgl. Fig. 2). $D$ findet man dann aus der Gleichung

$$D = 9{,}18 \left\{\frac{d_1}{2\sqrt{t}}\right\}^2_{\text{Schnittpunkt}}. \tag{7}$$

β) *Berücksichtigung der Anwärmzeit:* Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Diffusionsprobe so schnell auf die

[13] FRANCK-V. MISES: Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, Bd. II, S. 578. 1935.

Temperatur gebracht werden kann, bei der die Diffusion gemessen werden soll, daß die Anwärmzeit gegenüber der eigentlichen Diffusionszeit vernachlässigt werden kann. Dies ist jedoch bei höheren Temperaturen, bei denen die Anwärmzeit groß ist und die Diffusion schnell abläuft, nicht immer der Fall (vgl. Fig. 5). Unter diesen Umständen ist eine Auftragung von $c/c_0$ als Funktion von $\sqrt{t}$ nicht möglich, da die Anfangszeit der Diffusion schlecht definiert ist. Im folgenden und auch bei den späteren Auswertungen (Abschnitt 3) werden daher die Meßwerte stets als Funktion von $t$ und nicht von $\sqrt{t}$ aufgetragen. Die Anwärmzeit läßt sich dann auf verschiedene Weise berücksichtigen:

Eine *erste Möglichkeit* besteht darin, daß man zunächst die Messungen bei den niedrigsten Temperaturen auswertet, bei denen die Anwärmzeit gegenüber der Diffusionszeit zu vernachlässigen ist*. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten werden bei der Messung für die jeweils nächst höhere Temperatur benutzt, um den Anwärmvorgang zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck muß die oben gemachte Voraussetzung, daß $D$ nicht von der Zeit abhängt, fallengelassen werden. Man überzeugt sich leicht, daß die Lösung der Diffusionsgleichung (3) mit zeitabhängigem $D$ einfach dadurch gewonnen wird, daß in den Lösungen (4) bzw. (5) $Dt$ ersetzt wird durch $\int_0^t D(t)\,dt$. Dieses Integral läßt sich in zwei Anteile zerlegen. Während der Anwärmzeit steigt die Temperatur und damit $D$. Zur Zeit $t_0$ sei die Endtemperatur erreicht und damit $D$ konstant. Es gilt also $\int_0^t D\,dt = \int_0^{t_0} D\,dt + D(t-t_0)$. Das Integral $\int_0^{t_0} D\,dt$ läßt sich aus den bei tieferen Temperaturen ermittelten $D$-Werten näherungsweise berechnen, wobei der Verlauf von $D$ zwischen der gerade betrachteten Meßtemperatur und derjenigen der vorhergehenden Messung extrapoliert werden muß.

Praktisch geht man also folgendermaßen vor: Man trägt den experimentell bestimmten Verlauf von $c/c_0$ als Funktion von $t$ auf. Der Schnittpunkt der im Wendepunkt angelegten Tangente mit der Geraden $c/c_0 = 0$ werde mit $t_2$ bezeichnet (vgl. Fig. 5). Die Zeit, bei der die Endtemperatur erreicht wurde, sei $t_0$. Dann läßt sich $D$ berechnen mit Hilfe der Gleichung

$$D = \frac{1{,}15\,d_1^2 - \int_0^{t_0} D(t)\,dt}{t_2 - t_0}. \tag{8}$$

Diese Beziehung ist natürlich nur anwendbar solange $t_0 < t_2$ ist. Die Festlegung von $t_0$ ist für das Ergebnis nicht sehr kritisch. Dies ersieht

* Für die bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen ist die Anwärmzeit exakt Null.

man daraus, daß für den Sonderfall $D = \text{const}$ (keine Anwärmzeit) stets das gleiche Ergebnis folgt, gleichgültig wie $t_0$ gewählt wird. Je näher $t_0$ bei $t_2$ liegt, um so ungenauer wird der Wert für $D$, da man im Grenzfall $t_2 = t_0$ das Resultat 0/0 erhält. Das Integral im Zähler von (8) läßt sich, wie angedeutet wurde, aus den Messungen bei tieferen Temperaturen durch graphische Integration leicht näherungsweise bestimmen.

*Eine zweite Möglichkeit* $D$ zu bestimmen, besteht darin, daß man nicht nur den Schnittpunkt der Tangente mit der Abszissenachse ($t_2$), sondern auch mit der Geraden $c/c_0 = 1$ ermittelt ($t_1$) (vgl. Fig. 5). Aus diesen beiden Schnittpunkten erhält man $D$ mit Hilfe der Gleichung*

$$D = 1{,}08 \frac{d_1^2}{t_2 - t_1}. \qquad (9)$$

Sie ist nur dann anwendbar, wenn bei Erreichen der Endtemperatur (d.h. zur Zeit $t_0$) $c/c_0$ praktisch noch nicht von 1 abweicht.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß sich aus dem Reflexionsvermögen die Konzentration an der Grenzfläche Metall—Glas ermitteln läßt. Dies ist nur näherungsweise richtig, da das Licht im Metall eine endliche Eindringtiefe (etwa 40 mμ) hat. Es wird daher über diesen Dickenbereich gemittelt. Dieser Umstand kann jedoch unberücksichtigt bleiben. An der Grenzfläche verschwindet nämlich der Diffusionsstrom $j = -D \cdot dc/dx$, woraus folgt, daß die räumliche Verteilung der Konzentration an der Grenzfläche eine waagerechte Tangente besitzt (vgl. Fig. 1). Ist die Dicke $d_1$ größer als die Eindringtiefe des Lichtes, dann erfolgt die Reflexion praktisch an einer Schicht mit konstanter Konzentration. Dazu kommt noch, daß die Amplitude des eindringenden Lichtes im Innern des Metalles exponentiell abnimmt, so daß die tieferen Schichten nur wenig zum Reflexionsvermögen beitragen.

### *3. Beschreibung der Apparatur.*

Die Fig. 3 zeigt schematisch den Aufbau der Aufdampf- und Meßapparatur. Als Aufdampfgefäß diente ein Messingtopf, der unmittelbar auf dem Ventil einer Öldiffusionspumpe (Sauggeschwindigkeit 30 Liter/sec) aufsaß. Dadurch konnte auch während des Aufdampfens und der Diffusion ein Druck von etwa $10^{-5}$ Torr aufrechterhalten werden (gemessen mit einem PENNING-Ionisationsmanometer). Für die optischen Beobachtungen waren in die Wand zwei interferometrisch plane Fenster eingekittet. Die Metalle wurden von Wolfram-Bändchen oder -Öfchen verdampft, die mit Schliffen eingesetzt wurden. Die beiden Metalle konnten nacheinander im gleichen Vakuum aufgedampft werden.

* Für die Tangente im Wendepunkt erhält man aus (4) durch zweimaliges Differenzieren die Gleichung $y - 0{,}916 = -0{,}231\ (x - 2/3)$, mit $y = c/c_0$ und $x = 4Dt/d_1^2$. Der Schnittpunkt mit $y = 0$ bzw. 1 liegt bei $x_1 = 0{,}30$ bzw. $x_2 = 4{,}63$. Aus $x_2 - x_1 = 4{,}33$ folgt sofort Gl. (9).

Die Schicht wurde auf eine Glasunterlage aufgedampft, deren interferometrisch plane Flächen einen kleinen Keilwinkel einschlossen, so

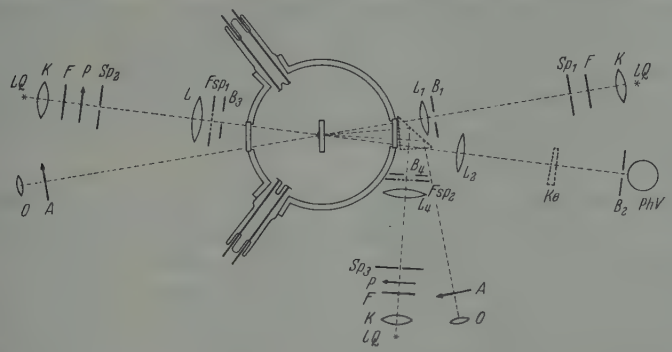



Fig. 3. Aufbau der Apparatur (schematisch). Linke Seite: Phasenmeßapparatur zur Bestimmung der Schichtdicke (Reflexion von der Vakuumseite). Rechte Seite oben: Messung des Reflexionsvermögens bei Lichteinfall von der Unterlage her. Rechte Seite unten: Phasenmeßapparatur zur Bestimmung der optischen Konstanten (Reflexion von der Seite der Unterlage her). *LQ* Lichtquellen; *K* Kondensoren; *F* Interferenzfilter; *P* Polarisatoren; *A* Analysatoren; *O* Okulare; $Sp_1$, $Sp_2$, $Sp_3$ Eingangsspalte; $B_1$, $B_2$ Blenden; $L_1$ bis $L_4$ Linsen; $Fsp_1$, $Fsp_2$ Fünffachspalte (vor den Spalten befinden sich gleichdicke $\lambda/2$-Glimmerblättchen für den Intensitätsausgleich); $B_3$, $B_4$ seitlich verschiebbare Blenden, die von den fünf Spalten jeweils nur drei freigeben; *PhV* Photovervielfacher; *Ke* Keilplatte.

daß das an ihnen reflektierte Licht getrennt werden konnte. Sie wurde mit zwei Federn gegen einen plangeschliffenen Kupferrahmen gedrückt, der in einen Kupferblock hart eingelötet war (vgl. Fig. 4). Der Kupferblock konnte entweder geheizt oder durch Einfüllen von Kühlmitteln auf tiefere Temperatur gebracht werden. Um eine gute Wärmeisolation zu erreichen, ist er an Neusilberrohren befestigt, die an einem drehbaren Schliff im Deckel des Aufdampftopfes befestigt sind. Für die optische Dickenmessung ist es notwendig, daß die Metallschicht die Form eines schmalen Streifens (etwa 1 mm × 10 mm) besitzt. Um dies zu erreichen, war eine Blende mit einem entsprechenden Schlitz in einem Gelenk drehbar am Kupferrahmen befestigt. Sie konnte von außen mit Hilfe eines Schliffes vor die Glasunterlage geklappt werden. Nach dem Aufdampfen der ersten Metallschicht wurde sie für die Dickenmessung zur Seite gedreht, dann wieder vor die Unterlage geklappt und die zweite Metallschicht aufgedampft. Durch die feste Verbindung der Blende mit dem Kupferrahmen wurde gewährleistet, daß beide Metallschichten genau aufeinander zu liegen kamen.

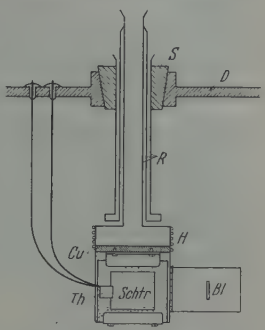



Fig. 4. Die Halterung des Schichtträgers. *Schtr* Schichtträger aus Glas (schwach keilförmig); *Cu* Kupferrahmen und -topf; *Bl* drehbare Blende; *Th* Folie mit Thermoelement; *H* Heizung; *R* Neusilberrohre; *S* Schliff; *D* Deckel des Aufdampfgefäßes (aus Messing).

Die Temperaturmessung wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement ausgeführt. Dabei erwies es sich als wichtig, daß die Temperatur auf der Oberfläche der Glasunterlage unmittelbar neben der Metallschicht gemessen wurde. Es wurde ein dünnes Thermoelement (Drahtdurchmesser 0,1 mm) an eine dünne Kupferfolie (Fläche etwa 1 $cm^2$) hart angelötet und diese Folie auf die Glasoberfläche aufgepreßt. Dadurch blieben Temperaturdifferenzen zwischen Glas und Kupferrahmen ohne Einfluß.

Die Anordnung zur *Messung des Reflexionsvermögens* ist aus Fig. 3 (rechte Seite) ersichtlich. Der Eingangsspalt $Sp_1$ wird durch die Linse $L_1$ auf die Metallschicht abgebildet. Die Linse $L_2$ bildet die Blende $B_1$ auf die Blende $B_2$ ab. Dadurch ist es möglich, das an der Vorder- bzw. Rückseite der keilförmigen Glasunterlage reflektierte Licht getrennt zu messen. Normalerweise konnte nur das an der Rückseite (d. h. am Metall) reflektierte Licht durch die Blende $B_2$ treten. Bringt man aber die auf einem Kippreiter befestigte schwach keilförmige Glasplatte *Ke* in den Strahlengang, dann wird das an der leeren Vorderseite reflektierte Licht durch Blende $B_2$ geleitet. Auf diese Weise ist es möglich, die Empfindlichkeit des Nachweisinstrumentes laufend zu kontrollieren. Zur Intensitätsmessung diente der Nachweisteil eines Zeiss-Spektrometers (mit Photovervielfacher RCA 1 P 28). Die Meßgenauigkeit betrug etwa 1% der einfallenden Intensität. Parallel zum Ausgang des Verstärkers lag außerdem ein Galvanometer mit dessen Hilfe die Änderung des Reflexionsvermögens bei schnell ablaufender Diffusion registriert werden konnte. Zur Registrierung wurde ein Kymographion verwendet.

Die Dicke der Metallschichten wurde aus dem Phasenunterschied $\varepsilon$ bestimmt, der zwischen einem an der Metallschicht und einem an der leeren Glasunterlage reflektierten Lichtbündel bei Lichteinfall von der Luftseite auftritt. Beachtet man, daß das am Glas reflektierte Bündel einen um die doppelte Schichtdicke längeren Weg zurückzulegen hat, dann erhält man die Beziehung[14]

$$\varepsilon = \frac{2d}{\lambda} - 0{,}5 + \varphi. \tag{10}$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß das am Metall reflektierte Licht einen Phasensprung um $\varphi\lambda$ und das am Glas reflektierte einen Phasensprung um 0,5 $\lambda$ erleidet. $\varphi$ läßt sich aus den optischen Konstanten des Metalles berechnen, die dazu besonders bestimmt wurden (vgl. Tabelle 1).

Zur Messung von $\varepsilon$ wurde die Dreispaltmethode mit Intensitätsausgleich[15] benutzt. Vor dem Fenster des Aufdampftopfes befindet sich ein Fünffachspalt $Fsp_1$ mit geeignet orientierten $\lambda/2$-Glimmerblättchen vor

[14] FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **129**, 285 (1951).
[15] FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **130**, 304 (1951).

den einzelnen Spalten für den Intensitätsausgleich (vgl. Fig. 3, linke Seite). Durch die Verwendung eines Fünffachspaltes, von dem jeweils nur drei Spalte freigegeben werden, können Einflüsse von Linsenfehlern, Unebenheiten und Verrückungen der Glasunterlage usw. eliminiert werden. Durch die Blende $B_3$ werden entweder nur die Spalte 1, 2 und 3 oder 3, 4 und 5 freigegeben. Nach dem Aufdampfen der Metallschicht fällt das durch Spalt 4 gelaufene Licht auf die Schicht, während die übrigen Bündel an der leeren Glasunterlage reflektiert werden. Im Okular $O$ erscheinen zwei ineinanderliegende Systeme von Interferenzstreifen. Das Intensitätsverhältnis der beiden Streifensysteme kann durch Verschieben des Okulars in Strahlrichtung verändert werden. Bei der Messung wird auf diese Weise auf Intensitätsgleichheit eingestellt. Es gibt zwei Okularstellungen, bei denen Intensitätsgleichheit eintritt. Bei der näher zum Eingangsspalt liegenden Stellung besitzt das mittlere Bündel gegenüber den beiden äußeren einen Phasenunterschied von $+\lambda/4$, bei der weiter weg liegenden dagegen von $-\lambda/4$. Der Abstand der beiden Stellungen entspricht einer Phasendifferenz von $\lambda/2$. Er beträgt bei der hier benutzten Anordnung etwa 120 mm. Bei einer Ablesegenauigkeit von $\pm 1$ mm können Phasenunterschiede von etwa 1,5° noch bequem gemessen werden.

Hat man $\varepsilon$ bestimmt*, dann kann aus Gl. (10) die Schichtdicke ermittelt werden.

Für alle Dickenmessungen wurde die grüne Hg-Linie ($\lambda = 546$ m$\mu$) benutzt. Bei einer leicht erreichbaren Meßgenauigkeit von $\pm 3°$ läßt sich die Dicke auf $\pm 2{,}5$ m$\mu$ genau bestimmen.

Zur Ermittlung der *optischen Konstanten* der Metalle befand sich eine zweite Phasenmeßapparatur auf der rechten Seite des Aufdampfgefäßes (vgl. Fig. 3). Mit Hilfe eines Umlenkprismas konnte wahlweise das Reflexionsvermögen oder die absolute Phasenänderung bei Reflexion von der Seite der Unterlage her gemessen werden. Aus dem Reflexions-

* Zur Berechnung von $\varepsilon$ aus den verschiedenen Okularstellungen wurde früher (R. Fleischmann und H. Schopper, l. c.) eine strenge Formel angegeben. Da die Okularverschiebungen ($\leq 120$ mm) jedoch klein gegen den Abstand Okular—Dreifachspalt ($\approx 1000$ mm) sind, reicht fast immer folgende Näherungsformel aus (Glieder mit $1/a^2$ sind vernachlässigt):

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left\{\frac{C_x}{C_0}\left[1 + \frac{C_0 - C_x}{a_v^+}\left(1 - \frac{C_x}{a_v}\right)\right] - \frac{C_1}{C_0}\left[1 + \frac{C_0 - C_1}{a_v^+}\left(1 - \frac{C_1}{a_v^+}\right)\right]\right\}. \qquad (11)$$

Dabei bedeutet: $a$ bzw. $b$ Abstand Okular—Dreifachspalt, wenn Blende $B_3$ die Spalte 1, 2, 3 bzw. 3, 4, 5 freigibt. Ein oberer Index + oder — gibt an, ob der Phasenunterschied $+\lambda/4$ oder $-\lambda/4$ eingestellt wurde. Ein unterer Index $v$ oder $n$ bedeutet, daß die Einstellung vor oder nach dem Aufdampfen der Metallschicht vorgenommen wurde. Ferner gelten die Abkürzungen:

$$C_0 = a_v^- - a_v^+, \quad C_1 = b_v^+ - a_v^+ \quad \text{und} \quad b_n^+ - a_n^+ = C_x.$$

vermögen und der absoluten Phasenänderung lassen sich die optischen Konstanten nach früher angegebenen Formeln[14] in einfacher Weise berechnen.

*4. Die Diffusion von Blei in Gold.*

Seit den klassischen Arbeiten von ROBERTS-AUSTEN[16] wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen die Diffusion von Gold in Blei untersucht. Am eingehendsten beschäftigten sich damit SEITH und Mitarbeiter[17]. Ihre Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Blei vermag einen kleinen Prozentsatz von Gold (bis zu maximal 0,08 At-%) auf Zwischengitterplätzen aufzunehmen. Infolge dieser Mischkristallbildung ist eine Diffusion von Gold in Blei möglich, die sehr rasch abläuft. Der Diffusionskoeffizient läßt sich zwischen 113 und 300° C darstellen durch

$$D = (0{,}35\ \mathrm{cm^2/sec})\, e^{-E/RT}, \qquad E = 14\ \mathrm{kcal/Mol}.$$

Kühlt man Blei-Goldlegierungen verschiedener Zusammensetzung aus der Schmelze ab, dann entstehen die beiden intermetallischen Verbindungen $Au_2Pb$ und $AuPb_2$[18]. Neben der von SEITH und Mitarbeitern gefundenen Zwischengitterdiffusion wäre daher auch eine Substitutionsdiffusion, bei der Verbindungen gebildet werden, möglich. TAMMANN und ROCHA[19] untersuchten neben einer Reihe von anderen Metallpaaren auch die bei der Diffusion von Gold in Blei entstehenden Verbindungen mikroskopisch. Auf eine Goldfolie wurde eine eutektische Legierung aufgeschmolzen und diese Probe bei 190° C 10 Std getempert. Es konnte jedoch keine scharf begrenzte Diffusionszone, die für eine Verbindung spräche, gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde in Vorversuchen festgestellt, daß beim Übereinanderdampfen von Gold- und Bleischichten die Goldschicht im Laufe der Zeit verschwindet. Da die Bleischichten viel zu dünn waren, um das gesamte Gold auf Zwischengitterplätzen aufnehmen zu können, konnte diese Erscheinung nicht durch die von SEITH gefundene Diffusion verursacht sein*. Es mußte sich vielmehr um eine Korngrenzendiffusion oder trotz des negativen Ergebnisses von TAMMANN und ROCHA um eine Diffusion mit Bildung intermetallischer Verbindungen handeln. Es schien daher interessant, diesen Vorgang mit der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Methode zu untersuchen.

* Außerdem läuft die Zwischengitterdiffusion nach SEITH so schnell ab, daß bei den hier verwendeten Schichtdicken selbst bei Zimmertemperatur der Endzustand in etwa einer Sekunde erreicht sein müßte.

[16] ROBERTS-AUSTEN, W.C.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **187**, 404 (1896).

[17] HEVESY, v., u. W. SEITH: Z. Elektrochem. **37**, 528 (1931). — SEITH, W., u. A. KEIL: Z. Phys. Chem. Abt. B **22**, 350 (1933). — SEITH, W., u. H. ETZOLD: Z. Elektrochem. **40**, 829 (1934); **41**, 122 (1935).

[18] HANSEN, M.: Aufbau der Zweistofflegierungen. 1936.

[19] TAMMANN, G., u. H. J. ROCHA: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 289 (1931).

Es ist zu erwarten, daß die Diffusion von Blei in Gold wesentlich langsamer verläuft als die von Gold in Blei, da Gitteränderungen im Gold größere Energien erfordern als im Blei. Dies macht sich im großen Unterschied der Schmelzpunkte bemerkbar. Da das optische Verfahren besonders geeignet ist, kleine Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, konnte daher die Diffusion von Blei in Gold, die im Gegensatz zu derjenigen von Gold in Blei kaum untersucht worden war, gemessen werden.

*a) Herstellung der Schichten und Messungen.* Wie in Abschnitt 3 angegeben, wurden die beiden Metalle im gleichen Hochvakuum nacheinander aufgedampft, und zwar das Gold zuerst. Dabei traten einige

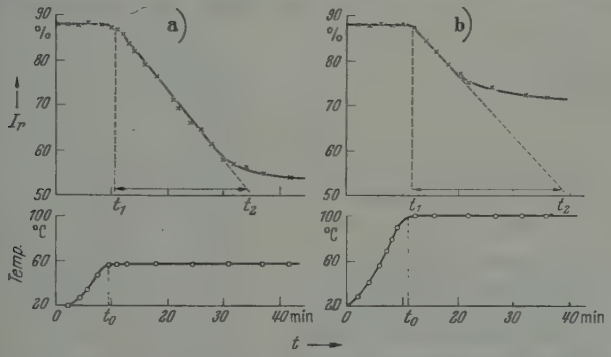



Fig. 5 a u. b. Das Reflexionsvermögen $I_r$ an der Grenze Metall—Glas ($\lambda = 643$ mμ) und die Temperatur $T$ in Abhängigkeit von der Zeit $t$ für zwei Schichtenpaare. a) $d_{Au} = 106$ mμ, $d_{Pb} = 293$ mμ; b) $d_{Au} = 188$ mμ, $d_{Pb} = 191$ mμ. $t_0$ ist der Zeitpunkt, an dem die Endtemperatur erreicht wird. $t_1$ und $t_2$ sind die Schnittpunkte der Tangente mit den Geraden $I_r = 88\%$ und $I_r = 51\%$, die den Konzentrationen $c/c_0 = 1$ bzw. 0 entsprechen (vgl. Fig. 8).

Schwierigkeiten auf. Wegen der sehr verschiedenen Schmelzpunkte der beiden Metalle geschah es leicht, daß beim Verdampfen von Gold durch die Strahlung des weißglühenden Wolframbändchens geringe Bleimengen mitverdampfen, wodurch das Reflexionsvermögen der Goldschicht stark herabgesetzt wurde. Um dies zu vermeiden, mußte das Aufdampfgefäß nach jedem Versuch sorgfältig gereinigt und das Bleiöfchen während der Goldverdampfung durch eine Blende abgedeckt werden. Beim Verdampfen des Bleis machten sich seine schlechten Kondensationseigenschaften unangenehm bemerkbar. Bei kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten schlugen sich nur geringe Bleimengen nieder, während man bei zu großen mattgraue, stark streuende Schichten erhält. Nur in einem Zwischenbereich (etwa bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 2 mμ/sec) erhält man dicke, metallisch glänzende Schichten.

Die Dicken der Goldschichten lagen zwischen 47 und 188 mμ, diejenigen der Bleischichten zwischen 83 und 325 mμ. In Fig. 5 sind zwei typische Messungen dargestellt. Fig. 5a zeigt den zeitlichen Verlauf des Reflexionsvermögens an der Grenzfläche Metall—Glas für ein

Schichtenpaar, bei dem die Bleischicht wesentlich dicker als die Goldschicht ist. In Fig. 5b ist dagegen eine Messung für etwa gleich dicke Schichten dargestellt. Die Reflexionsmessungen wurden stets mit rotem Licht ($\lambda = 643$ mμ) ausgeführt, da sich bei dieser Wellenlänge die Reflexionsvermögen von Blei ($I_r = 51\%$) und Gold ($I_r = 88\%$) am meisten unterscheiden.

*b) Prüfung der Anwendbarkeit der Diffusionsgleichung.* Um zu prüfen, ob das in Abschnitt 2 angegebene Auswerteverfahren angewendet werden kann, wurden in Fig. 6 zwei Messungen bei verschiedenen Golddicken, aber gleicher Temperatur als Funktion von const $\cdot\, t/d_1^2$ dargestellt. Bei Gültigkeit von Lösung (4) bzw. (5) müssen die Kurven am Anfang übereinstimmen, während am Ende Abweichungen infolge verschiedener Bleidicken auftreten können. Bedenkt man, daß die beiden Kurven aus den ursprünglichen Meßpunkten durch eine Maßstabsänderung der Abszissenachse im Verhältnis $(113/48)^2 = 5{,}54$ ineinander übergeführt wurden, so ist die Übereinstimmung befriedigend. In die gleiche Figur ist auch eine Messung bei einer höheren Temperatur eingetragen*. Auch hier ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

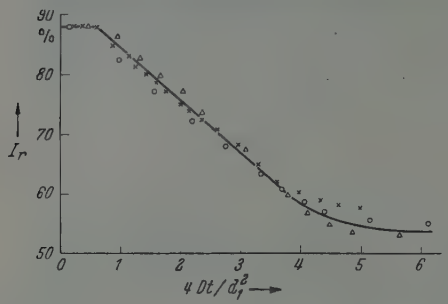



Fig. 6. Das Reflexionsvermögen an der Grenzfläche Metall—Glas ($\lambda = 643$ mμ) als Funktion der dimensionslosen Größe $4\,Dt/d_1^2$ für drei verschiedene Schichtenpaare. Die Meßpunkte × und ○ wurden bei gleicher Temperatur ($T = 52°$C), aber verschiedener Golddicke erhalten (× für $d_{Au} = 113$ mμ, ○ $d_{Au} = 48$ mμ). Außerdem ist auch eine Messung (△) bei einer höheren Temperatur ($T = 70°$C, $d_{Au} = 122$ mμ) eingetragen.

*c) Messungen an Keilschichten.* Für eine quantitative Auswertung der Messungen muß, wie in Abschnitt 2 ausgeführt wurde, der Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen und dem Konzentrationsverhältnis der Metalle bekannt sein. Für das System Au—Pb liegen darüber leider keine Messungen vor.

Der genaue Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen und der Konzentration hat auf das Endergebnis jedoch nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß. So lassen sich schon aus der Beziehung $\overline{x^2} = 2Dt$ brauchbare Werte für $D$ abschätzen. Bei vielen bisherigen Untersuchungen wurde der Zeitpunkt bestimmt, nach dem ein bestimmter konzentrationsabhängiger Parameter einen vorgegebenen Wert erreicht hat. Dieser Zeitpunkt wurde als Funktion der Temperatur

* Dabei muß $D$ schon als bekannt vorausgesetzt werden. Um die bei den beiden Temperaturen verschiedenen Anwärmzeiten zu berücksichtigen, wurde hierbei an der Abszissenachse $4\int_0^t D\,dt/d_1^2$ aufgetragen.

bestimmt. Der genaue Zusammenhang zwischen dem Parameter und der Konzentration geht in die vor allem interessierende Aktivierungsenergie, die im Exponenten einer Exponentialfunktion auftritt [vgl. Gl. (1)], praktisch nicht ein, sondern verursacht nur bei der Bestimmung von $D_0$ eine Unsicherheit.

Um eine möglichst genaue Auswertung zu erreichen, wurde versucht, das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Goldkonzentration zu bestimmen. Dies schien in besonders einfacher Weise erreichbar zu sein, indem man auf eine keilförmige Goldschicht eine planparallele Bleischicht dampft und diese ineinander diffundieren läßt. Man erhält dann das Reflexionsvermögen als Funktion der Konzentration durch Messungen an verschiedenen Stellen der Schicht.

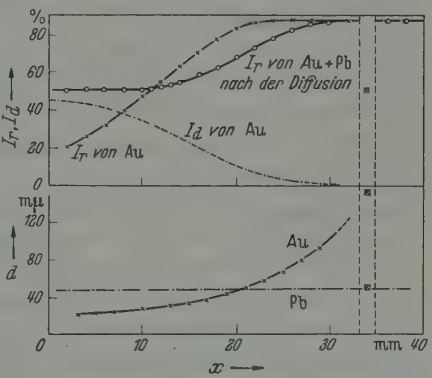



Fig. 7. Messungen an einer Doppelschicht mit keilförmiger Goldschicht. $x$ Abstand von der Kante der Glasunterlage. × Reflexionsvermögen der Goldschicht vor dem Aufdampfen der Bleischicht ($\lambda = 643$ mμ). –·–·– Durchlässigkeit der Goldschicht vor dem Aufdampfen der Bleischicht ($\lambda = 546$ mμ). ○ Reflexionsvermögen der Doppelschicht nach dem Aufdampfen der Bleischicht und nach der Diffusion. Im unteren Teil der Figur sind die Dicken der Gold- und Bleischichten angegeben. Die Dicke der Goldschicht wurde aus der Durchlässigkeit bestimmt. An der Stelle $x = 34$ mm wurde ein Streifen der Goldschicht abgekratzt. □ Reflexionsvermögen des reinen Bleis ($\lambda = 643$ mμ); ⊗ Dicke der Gold- und Bleischicht, bestimmt aus Phasenmessungen.

Vor dem Aufdampfen der Bleischicht wurde zunächst an der reinen Goldschicht das Reflexionsvermögen (Lichteinfall von der Glasseite) und die Durchlässigkeit in Abhängigkeit vom Abstand $x$ von der Kante der Glasunterlage gemessen (Fig. 7). Aus der Durchlässigkeit wurde mit Hilfe der Ergebnisse früherer Arbeiten[20] die Dicke der Goldschicht bestimmt. Sie ist im unteren Teil der Fig. 7 angegeben. An der Stelle $x = 34$ mm wurde außerdem ein Streifen der Goldschicht abgekratzt, so daß die absolute Phasenänderung bei Reflexion von der Luftseite her und daraus die Schichtdicke an dieser Stelle bestimmt werden konnte. Sie liegt gut auf der Extrapolation der aus der Durchlässigkeit ermittelten Dicken. Dann wurde über die Goldschicht eine planparallele Bleischicht* gedampft. Ihre Dicke wurde aus der Durchlässigkeit an der Stelle $x = 34$ mm und $d_{Au} + d_{Pb}$ nach Abkratzen der Bleischicht an dieser Stelle auch durch Phasenmessung bestimmt. Das Reflexionsvermögen des reinen Bleis bei Lichteinfall von der Vakuumseite betrug an allen Stellen der Schicht 62%.

* Dabei betrug der Abstand Öfchen—Glasunterlage etwa 20 cm.

[20] Goos, F.: Z. Physik **106**, 606 (1937). — Schopper, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951). — Malé, D.: Ann. Phys. Paris **9**, 10 (1954).

Anschließend wurde die Schicht eine halbe Stunde auf 70° C gebracht*. Darnach wurde das Reflexionsvermögen bei Lichteinfall von der Glas- und Vakuumseite gemessen. Letzteres war an allen Stellen der Schicht praktisch unverändert geblieben (62%). Das Reflexionsvermögen bei Lichteinfall von der Glasseite ist in Fig. 7 dargestellt. Man erkennt folgendes: Dort wo $d_{Pb}/d_{Au} \geqq 2$ ist, stimmt das Reflexionsvermögen mit demjenigen des reinen Bleis (51%) überein. Sowohl die Vakuum- als auch die Glasseite der Schicht verhält sich also wie reines Blei. Offenbar trat in diesem Teil der Schicht ($x \leqq 11$ mm) eine Homogenisierung ein, wobei sich bei den gebildeten Legierungen verschiedener Zusammensetzung der Goldgehalt optisch nicht bemerkbar macht.

Bei größeren Golddicken ($x > 28$ mm) ist nach der Diffusion das Reflexionsvermögen weder an der Glas- noch an der Luftseite verändert. Daraus kann einerseits geschlossen werden, daß kein Blei bis an die Goldoberfläche diffundiert ist. Andererseits ist es wahrscheinlich**, daß von der Bleischicht Gold aufgenommen wurde, jedoch nur so wenig, daß es sich optisch noch nicht bemerkbar macht (vgl. die Messungen bei $x < 11$ mm). Der Prozentsatz an Gold, der vom Blei überhaupt aufgenommen werden kann, ist offenbar beschränkt, da bei vollständiger Homogenisierung sich der hohe Goldgehalt auf das Reflexionsvermögen bei Lichteinfall von der Luftseite hätte bemerkbar machen müssen.

Von besonderem Interesse ist die maximale Goldkonzentration, bei der noch eine homogene Legierung gebildet wird, die praktisch die optischen Eigenschaften des reinen Bleis besitzt. Sie läßt sich aus der Stelle ableiten, bis zu der das Reflexionsvermögen konstant ist (in Fig. 7 von $x = 0$ bis etwa 11 mm). Als Mittel aus den Messungen an vier Keilschichten ergab sich dafür das Dickenverhältnis $d_{Pb}/d_{Au} = 1{,}8$ entsprechend einer Goldkonzentration von $48 \pm 8$ Gew-% ***. Da bei großen Golddicken keine vollständige Homogenisierung erreicht wurde, konnte das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration für größere Goldkonzentrationen als 50 Gew-% nicht bestimmt werden, jedoch wurde beobachtet, daß kleine Bleimengen das Reflexionsvermögen des Goldes sehr stark herabsetzen.

* Innerhalb dieser Zeit wäre auch an den dicksten Stellen der Goldschicht die Diffusion vollständig abgelaufen, wenn $d_{Pb} \gg d_{Au}$ gewesen wäre.

** Die Diffusion von Gold in Blei läuft wegen der sehr verschiedenen Schmelzpunkte der beiden Metalle vermutlich viel schneller ab als diejenige von Blei in Gold.

*** Dieses Konzentrationsverhältnis entspricht im Zustandsdiagramm keinem ausgezeichneten Punkt, sondern liegt im Koexistenzgebiet von $Au_2Pb$ und $AuPb_2$. Diesem Umstand kann jedoch keine Bedeutung beigemessen werden, da das Zustandsdiagramm nur Aussagen über den Gleichgewichtszustand macht. Bei so tiefen Temperaturen stellt sich der Gleichgewichtszustand aber im allgemeinen nicht ein (vgl. MASING: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, S. 182, 1950).

Der Verlauf des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Konzentration dürfte daher etwa so verlaufen, daß mit zunehmendem Bleigehalt das Reflexionsvermögen vom Wert des reinen Goldes (88%) zunächst rasch abfällt und dann allmählich in den Wert des reinen Bleis (51%) übergeht, der schon bei einer Bleikonzentration von etwa 50 Gew-% erreicht wird.

*d) Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.* Auf Grund dieser Beobachtungen wurde bei der Auswertung der Meßkurven in folgender Weise vorgegangen: Der zeitliche Verlauf des Reflexionsvermögens und die theoretische Kurve für $c/c_0$ wurden einander so zugeordnet, daß derjenige Punkt, bei dem das Reflexionsvermögen den Wert 51% erreicht und der allen Konzentrationen $c/c_0 \leq 48\,\%$ gemeinsam ist (↓ in Fig. 8) unter dem Konzentrationsverhältnis $c/c_0 = 0{,}48$ liegt (↑ in Fig. 8)*. Dabei wird nur vorausgesetzt, daß der Zusammenhang zwischen $I_r$ und $c/c_0$ monoton ist.

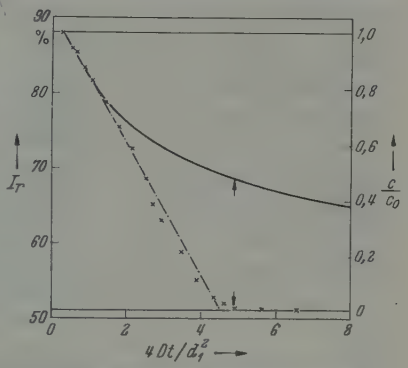



Fig. 8. Das gemessene Reflexionsvermögen an der Grenze Metall—Glas (×) ($\lambda = 643$ mμ) und der theoretische Konzentrationsverlauf von Gold (ausgezogene Kurve). Die beiden Kurven sind so angepaßt, daß die Stelle, bei der $I_r$ praktisch den Endwert erreicht (▾), unter die Konzentration $c/c_0 = 0{,}48$ (↑) zu liegen kommt. Die Tangente im Wendepunkt der theoretischen Kurve ist gestrichelt eingezeichnet ($d_{Au} = 85$ mμ).

Bei dieser Zuordnung ergibt es sich, daß der lineare Teil der Reflexionskurve praktisch mit der Tangente im Wendepunkt der Konzentrationskurve zusammenfällt. Für die Bestimmung von $D$ müssen die Schnittpunkte dieser Tangente mit den Geraden $c/c_0 = 0$ bzw. 1 bestimmt werden. Diese Schnittpunkte erhält man unmittelbar, wenn man die Schnittpunkte des linearen Teiles der Reflexionskurve mit den Geraden $I_r = 51\,\%$ und $I_r = 88\,\%$ ermittelt, da diese Werte des Reflexionsvermögens den Verhältnissen 0 und 1 entsprechen. $D$ wurde aus den Gln. (8) und (9) berechnet.

Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 18° C und etwa 100° C ausgeführt. Die Messungen an Keilschichten zeigten, daß eine vollständige Homogenisierung nur dann eintritt, wenn die Bleischicht mehr als doppelt so dick wie die Goldschicht ist. Es wurden vor allem Messungen an solchen Schichtpaaren ausgeführt, die diese Bedingung

* Durch die Unsicherheit dieser Zuordnung könnte bei der Bestimmung eines einzelnen $D$-Wertes ein Fehler von etwa 20% entstehen. Da $D$ sich jedoch innerhalb eines geringen Temperaturbereiches schon um mehrere Zehnerpotenzen ändert, wirkt sich dies nur in geringem Maße aus. Außerdem hat diese Unsicherheit praktisch keinen Einfluß auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie.

erfüllen. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 durch Kreuze angegeben. Innerhalb der Meßfehler liegen diese entlang einer Geraden, die sich darstellen läßt durch die Gleichung

$$D = (0{,}016 \pm 0{,}005\ \mathrm{cm^2/sec}) \cdot e^{-E/RT}, \qquad E = 17 \pm 2\ \mathrm{kcal/Mol}. \tag{12}$$

Bei der hier benutzten optischen Methode konnte, im Gegensatz zu früheren Verfahren, die *Gesamtdicke* der Doppelschicht während der Diffusion gemessen werden. Sie wurde in allen Fällen bestimmt und blieb bis auf $\pm 5$ m$\mu$ *konstant.* Diese Tatsache spricht sowohl gegen eine Zwischengitter- als auch eine Korngrenzendiffusion, da dabei größere Volumenänderungen zu erwarten wären. Dagegen ist sie im Falle einer Substitutionsdiffusion unter Bildung von intermetallischen Verbindungen verständlich, da die Dichte von Blei-Goldlegierungen sich praktisch linear mit der Konzentration ändert[21]. Daß diese Diffusion von TAMMANN und ROCHA[19] nicht gefunden wurde, dürfte daran liegen, daß bei den von diesen Verfassern gewählten Versuchsbedingungen sich höchstens eine Diffusionszone von einigen $\mu$ gebildet haben konnte, die bei der mikroskopischen Beobachtung leicht zu übersehen ist.

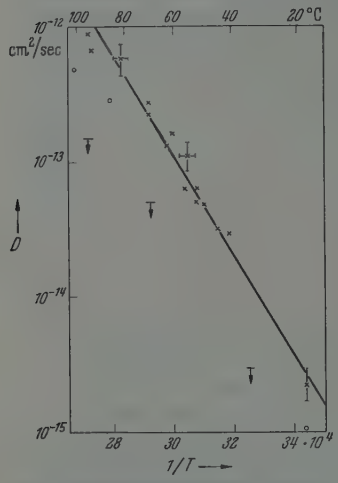



Fig. 9. Der Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Blei in Gold in Abhängigkeit von der Temperatur. × für $d_{Pb}/d_{Au} \gtrsim 2$, o für $d_{Pb}/d_{Au} \approx 1$, ↦ obere Grenze für $d_{Pb}/d_{Au} < 1$.

Bei allen bisher besprochenen Messungen war die Bleischicht mehr als doppelt so dick wie die Goldschicht. Solange diese Bedingung ($d_{Pb}/d_{Au} \geqq 2$) erfüllt ist, wurde keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Schichtdicke festgestellt. Macht man die Bleischicht dagegen etwa gleich dick oder dünner als die Goldschicht, dann verläuft die Diffusion wesentlich langsamer. Für einige solche Fälle sind die Diffusionskoeffizienten in Fig. 9 als Kreise eingezeichnet. Bei einigen Messungen konnte überhaupt keine Änderung des Reflexionsvermögens beobachtet werden. Daraus lassen sich obere Grenzen für $D$ abschätzen, die in der gleichen Figur durch Pfeile angedeutet sind. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Messungen an Keilschichten.

*e) Bestimmung der optischen Konstanten.* Zur Bestimmung der Schichtdicke und für die Kontrollmessungen an den Keilschichten werden die optischen Konstanten der Metalle benötigt. Sie wurden aus dem Reflexionsvermögen $I_r$ und der absoluten Phasenänderung $\varepsilon_r$ bei Licht-

[21] HANSEN, M.: Aufbau der Zweistofflegierungen. 1936.

Tabelle 1. *Die optischen Konstanten von Gold und Blei.* ($I_r$ und $\varepsilon_r$ Meßwerte; $n$, $k$ und $I_{r'}$ berechnet.)

| | Gold | | | | | Blei | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ in mμ | $I_r$ % | $\varepsilon_r$ in Grad | $n$ | $k$ | $I_{r'}$ % | $I_r$ % | $\varepsilon_r$ in Grad | $n$ | $k$ | $I_{r'}$ % |
| 433 | 25 | — | — | — | — | 44,5 | 116 | 1,0 | 2,1 | 53 |
| 491 | 34 | 106 | 0,98 | 1,7 | 41 | 47 | 147 | 2,5 | 3,5 | 58 |
| 546 | 65 | 122,5 | 0,67 | 2,6 | 77 | 48 | 152 | 3,1 | 3,9 | 61 |
| 643 | 88 | 137 | 0,35 | 3,8 | 91 | 51 | 148 | 2,4 | 3,8 | 63 |

einfall von der Glasseite bestimmt[14]. In Tabelle 1 sind die Meßgrößen, die optischen Konstanten und das berechnete Reflexionsvermögen $I_r$, für Lichteinfall von der Luftseite angegeben. Die Werte für Gold stimmen mit neueren Ergebnissen[22] an niedergeschlagenen Schichten gut überein. An aufgedampften Bleischichten wurden bisher keine Messungen ausgeführt. Werte für $n$ und $k$, die DRUDE[23] an poliertem Blei gemessen hat, liegen etwas tiefer. Die optischen Konstanten für Blei-Goldlegierungen mit kleinerem Goldgehalt als 50 Gew-% unterscheiden sich für $\lambda = 643$ mμ praktisch nicht von denen des reinen Bleis.

### *5. Diskussion des Diffusionsmechanismus.*

Während die bisher bekannte Diffusion von Gold in Blei dadurch zustande kommt, daß Blei bis zu 0,08 At-% Gold auf Zwischengitterplätzen aufzunehmen vermag (vgl. Abschnitt 4), verläuft die hier gefundene unter Bildung von *intermetallischen Verbindungen* ab. Dies läßt sich schon auf Grund der Tatsache vermuten, daß bei der Diffusion praktisch keine Volumänderung eintritt (vgl. Abschnitt 4d), da z.B. bei einer Korngrenzendiffusion eine solche zu erwarten wäre. Ein direkter Nachweis der intermetallischen Verbindungen wurde durch Röntgenbeugungsaufnahmen erbracht (Abschnitt 6).

Die Bildung intermetallischer Verbindungen und der Umstand, daß die Diffusion bei Goldüberschuß nicht vollständig abläuft bzw. sehr verlangsamt wird, könnte die Vermutung nahelegen, daß zwischen den beiden reinen Metallen eine scharf abgegrenzte *Zwischenschicht aus den Verbindungen* $Au_2Pb$ oder $AuPb_2$ gebildet wird, die sich solange wie eines der Ausgangsmetalle noch nicht vollständig aufgezehrt ist, weiter ausbreitet. Infolge der endlichen Eindringtiefe des Lichtes könnte diese Grenze schon vor Erreichen der Oberfläche der Goldschicht „gesehen"

[22] KOBER, H.: Ann. Physik **11**, 12 (1953). — HARINGHUIZEN, P. J., D. A. WAS u. A. M. KRUITHOF: Physica, Haag **4**, 695 (1937). — SCHULZ, L. G.: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 357 (1954). — SCHULZ, L. G., u. F. R. TANGHERLINI: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 362 (1954).

[23] DRUDE, P.: Wied. Ann. **39**, 481 (1890).

werden, wodurch sich der allmähliche Abfall des Reflexionsvermögens erklären ließe. Daß die Beobachtungen nicht durch diese Annahme gedeutet werden können, läßt sich in folgender Weise einsehen:

Sei $t_1$ diejenige Diffusionszeit, nach der erstmalig eine Änderung des Reflexionsvermögens an der Grenze Metall—Glas festgestellt werden kann und $t_2$ die Zeit nach der die Diffusion praktisch den Endzustand erreicht hat.

*Normale Diffusion.* Dabei sind diese beiden Zeiten etwa gegeben durch die früher definierten Schnittpunkte der im Wendepunkt angelegten Tangente (vgl. Fig. 5). Die wesentliche Änderung des Reflexionsvermögens liegt innerhalb der Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$. Bildet man das Verhältnis $\Delta t/t_2$, so findet man*

$$\frac{\Delta t}{t_2} = 0{,}94, \tag{13}$$

d.h. die Änderung des Reflexionsvermögens verteilt sich fast auf die gesamte Diffusionszeit und ist unabhängig von der Goldschichtdicke.

*Bildung einer Reaktionsschicht.* Bildet sich dagegen eine scharf begrenzte Reaktionsschicht, dann bekommen die Zeiten $t_1$ und $t_2$ eine andere Bedeutung. $t_2$ ist der Zeitpunkt, an dem die Reaktionsgrenze die Oberfläche der Goldschicht erreicht hat, während $t_1$ die Zeit ist, bei der die Reaktionsgrenze von der Oberfläche noch um $\zeta$ entfernt ist, wobei $\zeta$ die Eindringtiefe des Lichtes ist. Gerade dann nämlich wird die Reaktionsgrenze von außen „sichtbar", d.h. das Reflexionsvermögen beginnt sich zu ändern. $\Delta t$ ist die Zeit, die die Reaktionsgrenze braucht, um die Strecke $\zeta$ zurückzulegen.

Die Verschiebung der Reaktionsgrenze erfolgt im allgemeinen proportional $\sqrt{t}$ [24]. Dieser insbesondere für Anlaufschichten gültige Zusammenhang wurde auch für die Bildung intermetallischer Verbindungen experimentell bestätigt [19]. Bedeutet $x$ den Abstand der Reaktionsgrenze gemessen von der ursprünglichen Grenze zwischen Gold und Blei und $k$ eine Reaktionskonstante, dann gilt also

$$x = k\sqrt{t}. \tag{14}$$

Nach Ablauf der Reaktion (d.h. zur Zeit $t_2$) ist $x = d_{\mathrm{Au}}$, während zur Zeit $t_1$ $x = d_{\mathrm{Au}} - \zeta$ gilt. Mit Hilfe der Gl. (14) erhält man

$$\frac{\Delta t}{t_2} = \frac{\zeta}{d_{\mathrm{Au}}} \cdot \left(2 - \frac{\zeta}{d_{\mathrm{Au}}}\right). \tag{15}$$

Im Gegensatz zu Gl. (13) ist dieser Ausdruck von der Dicke der Goldschicht abhängig. Nur für $d_{\mathrm{Au}} \approx \zeta$ ist $\Delta t \approx t_2$. Mit größer werdendem $d_{\mathrm{Au}}$

* Vgl. Fußnote, S. 100.

[24] Vgl. JOST, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, S. 72. 1952.

nimmt $\Delta t/t_2$ ab. Für $d_{Au} = 3\zeta$ ist $\Delta t/t_2 = 0{,}56$. In diesem Falle dürfte die Änderung des Reflexionsvermögens nur innerhalb der zweiten Hälfte der Diffusionszeit erfolgen. Da für Gold $\zeta \approx 40$ m$\mu$ ist und Messungen mit etwa 4,7mal so dicken Goldschichten noch ausgeführt wurden, hätte dieser auffällige Effekt ($\Delta t/t_2 \approx 0{,}4$) beobachtet werden müssen. In allen Fällen wurde dagegen festgestellt, daß $\Delta t$ nur wenig kleiner als $t_2$ war und eine Änderung der Golddicke keinen Einfluß darauf hatte (vgl. Fig. 5 und Fig. 6).

Daraus muß geschlossen werden, daß sich keine scharf begrenzte Reaktionsschicht, sondern eine kontinuierliche Konzentrationsverteilung ausbildet. Dies dürfte daran liegen, daß bei niederen Temperaturen die Phasenbildung stark verzögert wird[25].

Da der gleichzeitige Platzwechsel eines Gold- mit einem Bleiatom aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist[2], dürfte die Diffusion über leere Gitterstellen im Gold erfolgen. Bei ihrer Bildung kann möglicherweise die Aufnahme von Goldatomen auf Zwischengitterplätzen im Blei eine Rolle spielen.

Auf die nähere Untersuchung der Verlangsamung der Diffusion bei Goldüberschuß wurde verzichtet.

Tabelle 2. *Die Röntgenlinien für $Au_2Pb$* ($\lambda = 1{,}539$ Å).

| $h$ $k$ $l$ | $2\vartheta$ (in Grad) | Intensität |
|---|---|---|
| Durchstrahlung | | |
| 1 1 1 | 19 | 11 |
| 0 2 2 | 32 | 41 |
| 1 1 3 | 37,5 | 160 |
| 2 2 2 | 39 | 56 |
| 0 0 4 | 46 | 5,5 |
| 3 1 3 | 50 | 1,6 |
| Rückstrahlung | | |
| 4 6 6 | 131,6 | 2,5 |
| 1 3 9 | 136,4 | 18 |
| 1 7 7 | 150,6 | 1,2 |
| 5 5 7 | | |
| 3 3 9 | | |

### 6. *Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen.*

Die optischen Dickenmessungen ergaben, daß während der Diffusion von Blei in Gold keine Volumenänderung eintritt. Da diese Metalle in einem größeren Konzentrationsbereich keine Mischkristalle bilden, scheint die Entstehung einer intermetallischen Verbindung wahrscheinlich. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Röntgenbeugungsaufnahmen an Doppelmetallschichten vor und nach der Diffusion ausgeführt.

Dazu wurde ein Kristalloflex II der Firma Siemens-Reiniger in Erlangen mit einer Röntgenröhre Typ AG Cu 2K mit Cu-Anode benutzt. Durch ein Ni-Filter wurde die $K$-Linie ($\lambda = 1{,}54$ Å) ausgesondert. Mit doppelseitig begossenem Doneofilm, 35 kV Spitzenspannung und 30 mA Röhrenstrom wurden Belichtungszeiten zwischen 2 und 10 Std benötigt.

Da in der Literatur fast keine Angaben über die bei den beiden Verbindungen $Au_2Pb$ und $AuPb_2$ auftretenden Linien zu finden sind,

[25] Masing: l. c., S. 181.

mußten deren Lagen und Intensitäten zum größten Teil selbst berechnet werden. Nur für $AuPb_2$ sind die niedrig indizierten Linien bei WOLLBAUM[26] für Co-Strahlung angegeben. Die Lage dieser Linien wurde für die Cu-$K_\alpha$-Strahlung umgerechnet und die Intensitäten so umnormiert, daß sie mit den in dieser Arbeit berechneten vergleichbar sind (Tabelle 3, Durchstrahlung). Die übrigen Linien und ihre Intensitäten wurden mit Hilfe der in der Literatur angegebenen Gitterparameter für die beiden intermetallischen Verbindungen berechnet.

Tabelle 3. *Die Röntgenlinien für $AuPb_2$ ($\lambda = 1{,}539$ Å).*

| $h$ $k$ $l$ | $2\vartheta$ (in Grad) | Intensität |
|---|---|---|
| **Durchstrahlung** | | |
| 2 0 0 | 24 | 1,6 |
| 2 1 1 / 0 0 2 | 31,5 | 37 |
| 2 2 0 | 34,6 | 4,9 |
| 1 1 2 | 36 | 12,6 |
| 3 1 0 | 39 | 17,6 |
| 2 0 2 | 40 | 12 |
| 4 1 1 | 54 | 5 |
| 4 2 0 / 2 1 3 | 56 | 7 |
| 4 0 2 | 60 | 6 |
| **Rückstrahlung** | | |
| 6 6 0 | 126,6 | 0 5 |
| 7 5 0 | 129 9 | 0,1 |
| 8 2 2 / 3 8 1 | 131,2 | 0,5 |
| 5 6 3 | 133,6 | 1,6 |
| 4 0 6 | 134 | 1,3 |
| 5 5 4 / 7 1 4 | 134,8 | 0,2 |
| 3 3 6 | 137,6 | 2,1 |
| 6 6 2 | 138,4 | 0,01 |
| 6 4 4 / 6 1 5 | 138,8 | 0,6 |
| 8 4 0 / 7 4 3 / 8 1 3 | 140,8 | 2,1 |
| 4 2 6 | 141,6 | 0,1 |
| 7 5 2 | 142,2 | 1,0 |
| 9 1 0 | 145 | 1,1 |
| 5 4 5 | 147 | 1,0 |
| 7 3 4 | 152,2 | 4,6 |
| 5 1 6 | 155,4 | 0,8 |
| 8 4 2 / 7 6 1 / 9 2 1 | 156,6 | 1,2 |
| 6 3 5 | 157,4 | 0,03 |

$Au_2Pb$ besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Raumgruppe $O_h^7$ und dem Typ $C_{15}$[27]. Die Gitterkonstante beträgt $a = 7{,}93$ Å[28].

$AuPb_2$ kristallisiert in einem tetragonalen Gitter mit der Raumgruppe $D_{4h}^{18}$ und dem Typ $C_{16}$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 7{,}31$ Å, $c = 5{,}64$ Å und der Strukturparameter ist $u = 0{,}158$[26].

Da bei beiden Verbindungen eine größere Zahl von Linien auftritt, mußten, um eine Identifizierung zu ermöglichen, die Intensitäten abgeschätzt werden. Dabei wurde der Strukturfaktor, die Flächenhäufigkeit, der Polarisationsfaktor und der Atomfaktor berücksichtigt. Da sich die Atomfaktoren von Au und Pb nur wenig unterscheiden, wurde jeweils der Mittelwert genommen. Die Temperaturkorrektion wurde nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. Es wurden nur Linien in solchen Winkelbereichen berechnet, die bei der hier verwendeten Flachkamera der Beobachtung zugänglich sind (etwa 20 bis 55° C bei Durchstrahlung).

[26] WOLLBAUM, H. J.: Z. Metallkde. **35**, 218 (1943).
[27] WYCKHOFF: Crystal Structures.
[28] KLEPPA, O. J., u. D. F. CLIFTON: Acta crystallogr. **4**, 74 (1951).— PERLITZ: Strukturbericht III, S. 612.

Für Durchstrahlungsaufnahmen wurde die Doppelschicht auf eine 3 $\mu$ dicke Al-Folie aufgedampft, da die Glasunterlage für die ziemlich weiche Röntgenstrahlung fast undurchlässig war. In Fig. 10 sind die Beugungsdiagramme wiedergegeben, die an ein und derselben Doppelschicht ($d_{Au} \approx 100$ m$\mu$, $d_{Pb} \approx 250$ m$\mu$) vor und nach der Diffusion erhalten wurden. Vor der Diffusion erscheinen, wie zu erwarten ist, die Linien der einzelnen Metalle *. Nach der Diffusion ($^1/_2$ Std bei etwa 100° C) sind im wesentlichen die Linien von $AuPb_2$ sichtbar. Auf das Nichtvorhandensein von $Au_2Pb$ kann jedoch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, da seine stärksten Linien nahezu mit anderen Linien zusammenfallen.

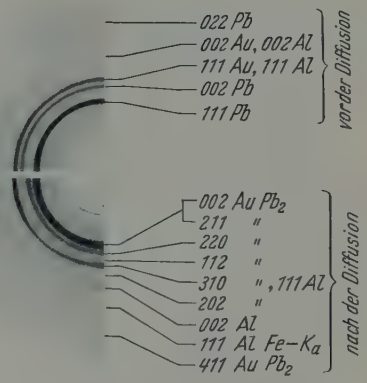



Fig. 10.
Durchstrahlungsaufnahmen an einer Au—Pb-Doppelschicht auf Al-Unterlage vor (Belichtungszeit 2,5 Std) und nach der Diffusion (Belichtungszeit 3,5 Std).

Um mögliche Störeinflüsse der Al-Unterlage auszuschalten und um eine getrennte Identifizierung der beiden Verbindungen zu ermöglichen, wurden auch Rückstrahlaufnahmen aufgenommen. Dabei wurden die beiden Metalle in gleicher Weise wie bei den Diffusionsmessungen auf eine Glasunterlage aufgedampft. Fig. 11 zeigt zwei Diagramme, von denen eines vor und das andere nach der Diffusion aufgenommen wurde. Ähnlich wie bei der Durchstrahlung sind auch hier vor der Diffusion die Linien der einzelnen Metalle zu erkennen. Nach der Diffusion erscheinen wieder die Linien von $AuPb_2$ **. Die beiden Linien (466) und (139) von

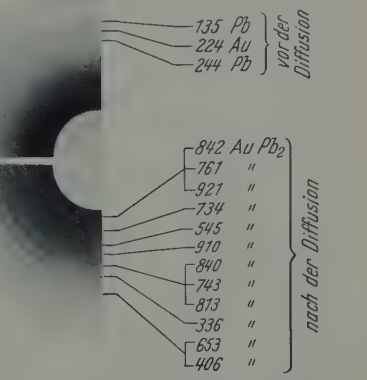



Fig. 11. Rückstrahlaufnahme an einer Au—Pb-Doppelschicht auf Glasunterlage vor (Belichtungszeit 7 Std) und nach der Diffusion (Belichtungszeit 9 Std).

* Die Linien von Al und Au fallen praktisch zusammen, da sich die Gitterkonstanten der beiden kubisch flächenzentrierten Gitter nur sehr wenig unterscheiden:

$$a_{Al} = 4{,}042 \text{ Å}, \qquad a_{Au} = 4{,}070 \text{ Å}.$$

** Die Verdoppelung der Linien rührt von der Auflösung der $K_{\alpha_1}$- und $K_{\alpha_2}$-Linien her.

$Au_2Pb$ müßten von den übrigen Linien getrennt erkannt werden können. Da dies nicht der Fall ist, scheint diese Verbindung nicht gebildet worden zu sein.

Damit ist gezeigt, daß bei der Diffusion von Blei in Gold die Bildung von intermetallischen Verbindungen, und zwar im wesentlichen von $AuPb_2$ erfolgt.

*Zusammenfassung.*

Es wurde gezeigt, daß optische Untersuchungen besonders geeignet sind, sehr kleine Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Bis vor kurzem bestand eine der größten Schwierigkeiten darin, die Dicken der bei solchen Messungen notwendigerweise sehr dünnen Schichten zu bestimmen. Mit Hilfe absoluter Phasenmessungen ist dies jedoch in einfacher Weise möglich. Die Gesamtdicke der Diffusionsprobe kann laufend verfolgt und dadurch auch Volumenänderungen während der Diffusion gemessen werden. Der zeitliche Verlauf der Diffusion wird durch Messung des Reflexionsvermögens verfolgt. Da die Eindringtiefe des Lichtes sehr gering ist, können dünnere Schichten verwendet werden und damit kleinere Diffusionskoeffizienten gemessen werden, als dies bei älteren Methoden möglich war.

Mit der optischen Methode wurde die Diffusion von Blei in Gold im Temperaturbereich zwischen 18 und 100° C untersucht. Während bisher nur eine unter Aufnahme von Goldatomen auf Zwischengitterplätzen im Blei ablaufende Diffusion bekannt war, wurde hier eine weitere gefunden, die unter gegenseitiger Substitution von Gold- und Bleiatomen vor sich geht. Dabei wird im wesentlichen die intermetallische Verbindung $AuPb_2$ gebildet. Es tritt jedoch keine neue, scharf begrenzte Phasengrenze auf, sondern es bildet sich eine kontinuierliche Konzentrationsverteilung. Dies dürfte daran liegen, daß bei so tiefen Temperaturen außer den homogenen Vorgängen (Diffusion) auch die heterogenen (Phasenbildung) stark verzögert werden.

Blei vermag Gold bis zu einer Konzentration von etwa 50 Gew.-% aufzunehmen. Solange diese Grenze nicht erreicht wird, treten keine Komplikationen durch Dickenabhängigkeiten auf. Wird dagegen diese Konzentration erreicht, bevor das ganze Gold aufgebraucht wurde, dann tritt eine starke Verlangsamung der Diffusion ein, die fast bis zum Stillstand führt.

Das Hauptgewicht dieser Untersuchung lag auf der quantitativen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei überschüssigem Blei. Diese läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$D = (0{,}016\ \mathrm{cm^2/sec}) \cdot e^{-E/RT},$$

mit einer Aktivierungsenergie von $E = 17$ kcal/Mol. Diese Aktivierungsenergie ist etwas größer als die bei der Zwischengitterdiffusion gefundene (14 kcal/Mol), aber immer noch verhältnismäßig klein gegenüber der bei anderen Metallpaaren beobachteten.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor R. Fleischmann, bin ich für seine fördernde und jederzeit hilfsbereite Unterstützung und für viele Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor E. Mollwo danke ich für wertvolle Diskussionsbemerkungen und Herrn Dr. W. Lindemann für seine Unterstützung bei den Feinstrukturuntersuchungen.

Privatdozent Dr. H. Schopper, Erlangen,
Physikalisches Institut der Universität.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 118—127 (1955).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke Erlangen.

# Über das Verhalten abgeschalteter Lichtbögen hoher Stromstärke.

Von

R. Wienecke.

Mit 8 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 3. August 1955.)*

Mit Hilfe einer hochauflösenden Zeitlupe wird das Verhalten stromstarker Bogenentladungen nach dem Abschalten des Bogenstromes untersucht und diskutiert. Die Stromlosigkeit des Bogens wird durch ein parallel zur Bogenstrecke liegendes Thyratron innerhalb 10 μsec erreicht. Für den beim Hochstromkohle- und Stickstoffbogen auftretenden Säulenkern wird nachgewiesen, daß seine Strahlung auf thermischer Anregung beruht. Die Abkühlung von Bogensäulen in Luft mit Kohlenstoffdampf, in Argon und Stickstoff erfolgt sehr verschieden schnell. Während bei der Hochstromkohlebogensäule leuchtendes Restplasma noch 3 msec nach Abschalten des Bogenstromes photographisch nachweisbar war, betrug diese Zeit beim Stickstoffbogen 1 msec und beim Argonbogen nur 0,35 msec. Gründe für diese Unterschiede werden angegeben.

## I. Einleitung.

Der stationär brennende elektrische Lichtbogen ist bisher der Gegenstand zahlloser Untersuchungen gewesen. Aber nur in wenigen Fällen hat man sich mit der Frage beschäftigt, wie sich das hoch erhitzte Bogenplasma verhält, wenn plötzlich der Bogenstrom abgeschaltet wird. Dabei kann man gerade aus der Beobachtung des Abklingens solcher Plasmen Aufschluß über eine Reihe wichtiger Vorgänge im Lichtbogen erhalten.

So konnten Mannkopff [*8*] und Witte [*11*] durch Messung der Intensität von Spektrallinien verschiedener Elemente zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Stromes nachweisen, daß in der Säule eines Niederstrombogens zwischen Kohleelektroden reine Temperaturanregung vorliegt, während in dem Gebiet dicht vor der Kathode ein Teil der Gesamtanregung durch Feldanregung hervorgerufen wird. Rohloff [*9*], [*10*] beschäftigt sich in mehreren Arbeiten mit dem Abklingen stromstarker Bogenentladungen. Er beschreibt an Hand von Zeitlupenaufnahmen abgeschalteter Beckbögen die abklingende Kathodenflamme und bestimmt aus solchen Aufnahmen ferner die Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas in der Anodenflamme.

Im folgenden soll nun von eingehenden Zeitlupenuntersuchungen des Verhaltens abgeschalteter Lichtbögen bis zu Stromstärken von einigen

hundert Ampere berichtet werden, wobei durch Benutzung elektronischer Hilfsmittel die Untersuchungsanordnung wesentlich verbessert werden konnte.

## II. Untersuchungsanordnung.

Für die Zeitlupe wurde eine Anordnung gewählt, wie sie Bartels, Eiselt und Göing [*1*], [*4*] in ähnlicher Form bei der Untersuchung von Drahtexplosionen und Kondensatorentladungen durch Hochdrucklampen benutzten. Der Lichtbogen wird, wie es Fig. 1 zeigt, durch das Objektiv $L_1$ auf den rotierenden Planspiegel, der einen Durchmesser von 4 cm hat, abgebildet. Der Drehspiegel wird durch einen Bosch-Schleifmotor mit einer maximalen Drehzahl von 40000 $min^{-1}$ angetrieben. Das vom Drehspiegel reflektierte Licht trifft auf eine Spiegelgalerie *Sp.G.*, die aus neun Planspiegeln von 2 cm Breite und 8 cm Höhe mit einem Abstand von 0,5 cm zwischen zwei Spiegeln besteht. Alle Spiegel sind so justiert, daß das von ihnen reflektierte Licht die Mitte des Kameraobjektives $L_2$ trifft. $L_2$ bildet das auf dem Drehspiegel erzeugte Bogenbild über die Spiegelgalerie in die Beobachtungsebene *PL* ab. Auf der dort stehenden Photoplatte erscheinen also nebeneinander neun verschiedene, zeitlich aufeinanderfolgende Bilder des Lichtbogens. Damit die Bilder scharf werden, müssen die Planspiegel eine Ellipse tangieren, deren Brennpunkte durch die Mitten des Drehspiegels und des Objektives $L_2$ gebildet werden. Durch die Spaltblende *Sp.Bl.*, die durch $L_1$ über den Drehspiegel auf die Spiegelgalerie abgebildet wird, und deren Bild gleich der Größe eines Planspiegels ist, wird das vom Drehspiegel reflektierte Lichtbündel in Breite und Höhe begrenzt. Dadurch und durch die Umlaufsfrequenz des Spiegels wird die Belichtungszeit festgelegt. Um Doppelbelichtungen zu vermeiden, befindet sich hinter der Spaltblende ein Compurverschluß, der den Lichtweg für die Dauer eines Drehspiegelumlaufes freigibt und photoelektrisch derart ausgelöst wird, daß er sich in einer bestimmten Stellung des Drehspiegels zu öffnen beginnt.

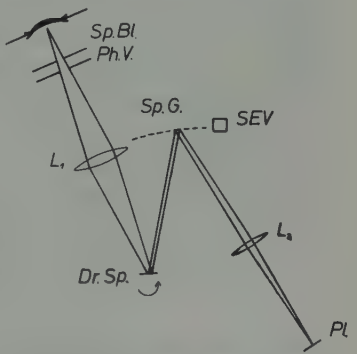



Fig. 1. Zeitlupenanordnung. $L_1$ Tessar 1:5; $f = 50$ cm. $L_2$ Apo-Skopar 1:9; $f = 60$ cm.

Zur definierten Abschaltung eines Gleichstromes von mehreren hundert Ampere in einem bestimmten Zeitmoment sind Schalter mit bewegten Kontakten wenig geeignet. Der Zeitpunkt der Abschaltung ist bei ihnen nicht genau genug definiert und außerdem ist ihre Schaltzeit zu lang. So erreichte Witte [*11*], der einen 12 Amp-Bogen durch einen

parallel liegenden rotierenden Hg-Schalter kurzschloß, für den Ausschaltvorgang eine Zeitdauer von $5 \cdot 10^{-5}$ sec. Bei Bögen mit höheren Stromstärken würde diese Zeit vermutlich wesentlich länger sein. ROHLOFF [*9*], [*10*] überbrückte einen Hochstrombogen durch einen mit Preßluft bewegten Kontakt. Erst $1 \cdot 10^{-4}$ sec nach Schließen der Kontakte war die Bogenstrecke spannungs- d.h. stromlos. Dadurch war es ihm nicht möglich, die erste Phase des Abklingens zu beobachten.

Wir haben nun das Problem auf folgende Art gelöst: Parallel zum Lichtbogen (Fig. 2) liegt ein mit Hg-Dampf gefülltes Thyratron, das durch einen Impuls gezündet wird, wobei die Zündzeit kleiner als

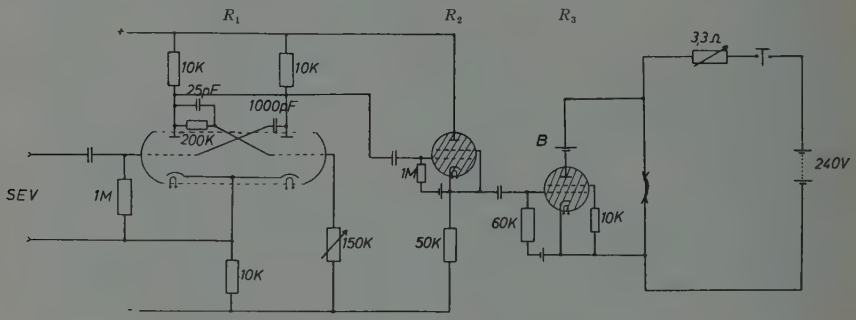



Fig. 2. Elektrische Anordnung. $R_1$ 6 SN 7; $R_2$ PL 21; $R_3$ PL 105.

$10^{-5}$ sec ist. Seine Brennspannung, die je nach Belastung 16 bis 25 V beträgt, wird der Bogenstrecke aufgezwungen. Damit hört die selbständige Entladung des Bogens im Augenblick der Thyratronzündung auf. Durch eine zusammen mit dem Thyratron im Nebenschluß zur Bogenstrecke liegende Autobatterie *B* mit geringem Innenwiderstand wird die an der Bogenstrecke liegende Thyratron-Brennspannung kompensiert. Nach Zündung des Thyratrons haben Anode und Kathode dasselbe Potential, die Bogenstrecke ist also spannungs- und daher auch stromlos. Oszillographische Messungen ergaben, daß der Spannungszusammenbruch an der Bogenstrecke innerhalb $1 \cdot 10^{-5}$ sec erfolgt. Um das bis zum zehnfachen Wert des Nennspitzenstromes überlastete Thyratron vor Zerstörung zu bewahren, unterbrach ein durch eine Relaisanordnung gesteuertes Schütz etwa $^1/_{10}$ sec nach Zündung des Thyratrons den Gesamtstrom. So konnten mit dem Thyratron mehrere tausend Schaltungen einwandfrei durchgeführt werden.

Die Synchronisation zwischen Thyratronzündung und photographischer Aufnahme erreichten wir dadurch, daß das vom Drehspiegel reflektierte Lichtbündel in einem Sekundärelektronenvervielfacher (*SEV*) einen Impuls erzeugt, ehe es die Spiegelgalerie erreicht. Dieser Impuls zündet nach Verstärkung in einer Multivibratorstufe und einem nachfolgenden Edelgasthyratron (Zündzeit 0,5 μsec) das Hauptthyratron

(s. Fig. 2). Der Zeitabstand zwischen Zündung des Thyratrons und Belichtung des ersten Zeitlupenbildes hängt nur vom Winkelabstand *SEV*-Spiegelgalerie und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels ab. Auf die beschriebene Weise erhält man neun Bilder eines abklingenden Bogens. Damit wird aber nur ein kleiner Teil des Gesamtvorganges erfaßt. Um über einen möglichst großen zeitlichen Bereich das Abklingen des Bogens beobachten zu können, wurde in folgender Weise verfahren: Bei der ersten Aufnahme (neun Bilder) stand der *SEV* so dicht wie möglich neben dem ersten Spiegel der Galerie. Der Bogen wurde durch einen Hochfrequenzstoß gezündet, Stromstärke und Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels fest eingestellt, und die erste Aufnahme gemacht. Dann wurde der *SEV* um die Breite der Spiegelgalerie versetzt, der Bogen neu gezündet, und die nächste Aufnahme belichtet. Das erste Bild der zweiten Aufnahme schließt sich dabei im richtigen Zeitabstand an das letzte Bild der ersten Aufnahme an. Dies Verfahren konnte neunmal wiederholt werden, so daß das Abklingen des Bogens auf neunzig Bildern mit gleichem zeitlichen Abstand festgehalten wird. Die Bildfrequenz konnte zwischen etwa 20000 und maximal etwa 800000 Bildern $sec^{-1}$ durch Wahl der Motorfrequenz variiert werden. Die Konstanz der Motorfrequenz wurde photoelektrisch kontrolliert und die Frequenz selbst bei jeder Aufnahme oszillographisch bestimmt.

Bei den Kurzzeitaufnahmen bewährten sich Perutz-Peromnia-Platten mit einer Empfindlichkeit von $^{19}/_{10}°$ Din besonders gut. Sie wurden zur Erreichung von harten kontrastreichen Bildern in Methol-Hydrochinon entwickelt.

### III. Untersuchungen am Hochstromkohlebogen.

Bei unseren Untersuchungen haben wir uns zunächst mit dem Hochstromkohlebogen beschäftigt. Dieser Bogen ist sehr einfach zu handhaben und die Verhältnisse im Bogen — insbesondere die Temperaturverteilung — sind durch Untersuchungen von Maecker [*6*] genau bekannt. Hinzu kommt noch, daß der Bogen charakteristische Leuchterscheinungen in Form von Aureolen zeigt, die bei anderen Bögen nicht so ausgeprägt sind. Über der dünnen Graphitkathode mit 5 mm Durchmesser stand im Abstand von etwa 3 bis 4 cm eine Graphitanode von 35 mm Durchmesser. Ihr Durchmesser muß so groß gemacht werden, da sonst eine hier störende Verdampfung der Anode in Form einer Anodenflamme einsetzt [*3*].

Die Fig. 3 zeigt eine Aufnahmeserie des abklingenden Kohlebogens. Die Stromstärke vor dem Abschalten betrug 200 Amp. Von Bild zu Bild besteht ein Zeitabstand von 22 μsec. Das erste Bild ist 25 μsec nach Abschalten des Stromes aufgenommen. Es zeigt noch ungefähr

die Erscheinungen des stationär brennenden Bogens. In der Bogenmitte sieht man den weißblau strahlenden Bogenkern, der bei Bögen dieser Art bei Stromstärken oberhalb von 50 Amp entsteht und an dessen Strahlung ein Elektronenkontinuum entscheidend beteiligt ist. An diesen Kern schließt sich nach außen, getrennt durch einen Dunkelraum, eine blau-violette Aureole an, deren Farbe von der Bandenstrahlung des CN-Moleküls herrührt. Ganz außen erscheint eine schmale, gelb-rote Aureole, die von der blau-violetten wieder durch einen Dunkelraum getrennt ist. Sie entsteht durch Strahlung von CaO-Molekülen,

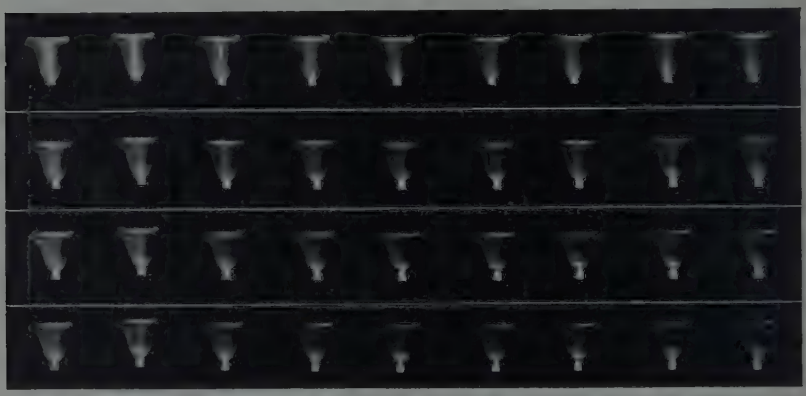


Fig. 3. Aufnahmeserie eines abklingenden Hochstromkohlebogens. Bogenstrom 200 Amp. Elektrodenabstand 3,5 cm, zeitlicher Bildabstand 22 μsec. Erstes Bild 25 μsec nach Abschalten des Bogenstromes.

wobei das Ca als Verunreinigung der Kathode entstammt. Dem Intensitätsmaximum der äußeren Aureole entspricht nach den Untersuchungen von Maecker [*6*] eine Temperatur von 4000° K. Die Temperatur des äußeren Randes der blau-violetten Aureole beträgt 6200° K, die ihres inneren Randes 7800° K, während die äußere Begrenzung des Kernes eine Temperatur von 9750° K hat. In der Bogenachse wurde von Maecker [*6*] bei einer Stromstärke von 200 Amp eine Temperatur von rund 11 000° K gemessen.

Sieht man sich die Zeitlupenaufnahmen an, so kann man folgendes feststellen: Der Bogenkern als heißester Teil der Bogensäule kühlt sich, wie es auf den ersten Bildern der Fig. 3 zu sehen ist, am schnellsten ab. Er verschwindet zunächst an der Kathode, zieht sich dann auf die Anode zurück, wobei er laufend schmaler wird. Nach etwa 130 μsec ist er vollständig verschwunden, d.h., die Achsentemperatur von etwa 11 000° im stationären Fall auf unter 9750° K gesunken. In Fig. 4 wird das Abklingen des Kernes veranschaulicht. Seine äußere Begrenzung ist hier zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Stromes herausgezeichnet worden.

Die blau-violette Aureole verhält sich ähnlich wie der Bogenkern. Sie verschiebt sich im Laufe der Zeit — allerdings mit einer kleineren Geschwindigkeit als der Kern — zur Bogenachse und verschwindet zunächst in Kathodennähe, wobei sie sich ebenfalls in Richtung auf die Anode zurückzieht.

An der äußeren rotgelben Aureole machen sich Veränderungen erst zu einem Zeitpunkt bemerkbar, bei dem der Bogenkern schon längst verschwunden ist. Die beim stationären Bogen seitlich an der Kathode ansetzende Aureole wandert dann zunächst an der Kathode bis zur Ansatzstelle des Kathodenbrennflecks hoch. Anschließend setzt sich das Restplasma von der Kathode ab, wobei durch einen schmalen leuchtenden Schlauch, der auch schon von Rohloff [*9*], [*10*] beobachtet wurde, die Verbindung mit der Kathode gewahrt bleibt. Unter der noch heißen Anode hält sich das nur noch schwach leuchtende Restplasma recht lange, weil die thermisch träge Anode die Abkühlung stark hemmt. In Fig. 5 ist wieder die Lage der rot-gelben Aureole zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Stromes herausgezeichnet.

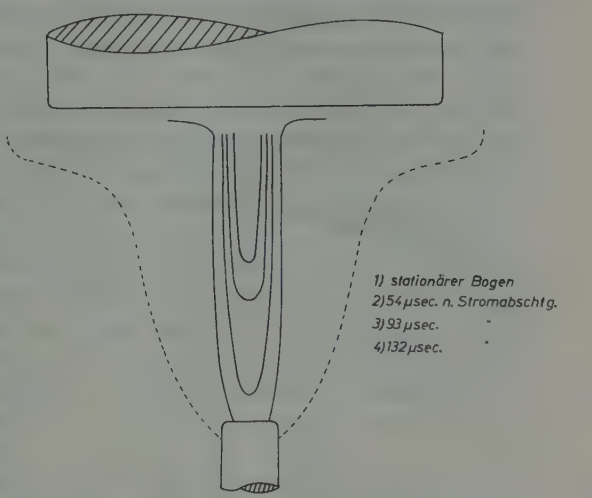



Fig. 4. Äußerer Rand des Bogenkernes (9750°-Isotherme) eines abklingenden Hochstromkohlebogens zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Bogenstromes (Zeiten von außen nach innen).

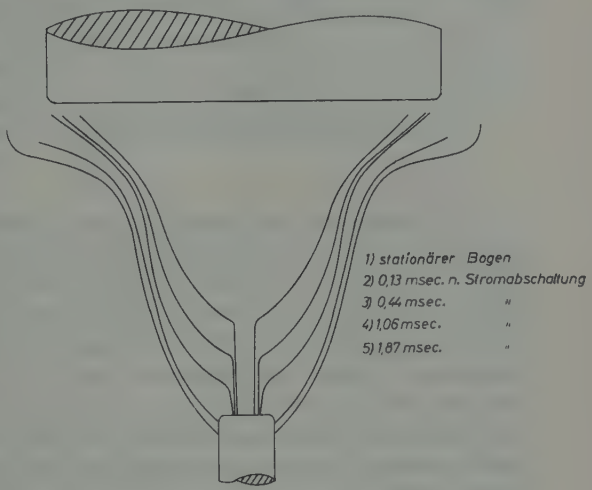



Fig. 5. Intensitätsmaximum der rot-gelben Aureole (4000°-Isotherme) eines abklingenden Hochstromkohlebogens zu verschiedenen Zeiten nach Abschalten des Bogenstromes (Zeiten von außen nach innen).

Der Energieausgleich mit der Umgebung erfolgt beim Abklingen des Plasmas, wenn man von der nur mit einigen Prozenten am Energie-

haushalt des stationären Bogens beteiligten Strahlungsenergie absieht, durch Wärmeleitung und Konvektion. Für die Energieabfuhr durch Wärmeleitung ist neben der Zusammensetzung des Bogengases das Isothermenfeld des Bogens maßgebend, das für den stationären Fall nach Messungen von Maecker [6] in Fig. 6 dargestellt ist. Man sieht, daß an der Kathode der Temperaturgradient infolge der Zusammenziehung der Isothermen auf die Kathodenoberfläche besonders groß ist. In Richtung auf die Anode nimmt er zunächst ab, um dann im annähernd zylinderförmigen Teil der Bogensäule fast konstant zu bleiben. Analog muß sich auch die Abkühlgeschwindigkeit verhalten. Dies erklärt, warum Bogenkern und blau-violette Aureole zunächst in Kathodennähe verschwinden, und sich im weiteren Verlauf in Richtung auf die Anode zurückziehen.

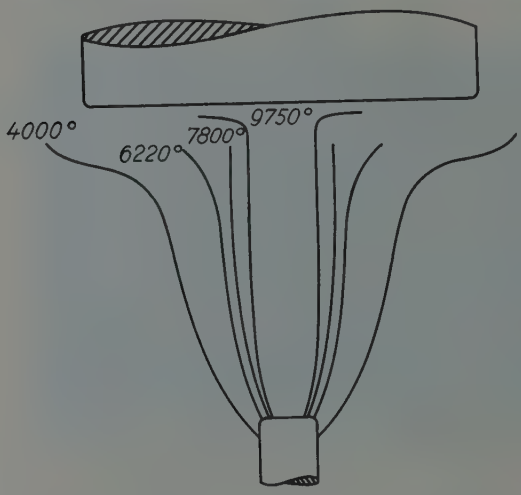


Fig. 6. Isothermenfeld eines 200 Amp-Kohlebogens. (Nach Maecker.)

Hier muß noch ein Wort zum Abklingen des Bogenkernes gesagt werden. Rohloff [9], [10] fand bei seinen Aufnahmen, daß der Kern schon verschwunden ist, wenn der Bogenstrom den Wert Null erreicht hat. Daraus schloß er, daß der Kern unmittelbar an das Vorhandensein eines Stromes gebunden ist. Für die Ausbildung des Kernes macht er im Kathodenfall beschleunigte Elektronen verantwortlich, die sich mit einer großen freien Weglänge von wenigstens einigen Millimetern in einem Kanal sehr verdünnten Gases bewegen sollen. In jüngster Zeit hat Maecker [7] dagegen nachweisen können, daß die Ausbildung des Bogenkernes eng mit einer durch das Eigenmagnetfeld des Stromes hervorgerufenen Plasmaströmung verbunden ist. Durch diese Strömung wird dauernd heißes Plasma von der Kathode forttransportiert. Es bleibt danach im ganzen Bogen, also auch im Bogenkern, das thermische Gleichgewicht im Gegensatz zur Deutung Rohloffs gewahrt.

Unsere Aufnahmen entscheiden ganz eindeutig für einen Bogenkernmechanismus, bei dem thermisches Gleichgewicht vorhanden ist, denn erst 130 μsec nach der Stromabschaltung ist der Bogenkern verschwunden. Rohloff ist sicher bei seinen Aufnahmen dadurch zu einem Fehlschluß geleitet worden, daß bei ihm erst 100 μsec nach Schließen der

den Bogen überbrückenden Kontakte der Bogenstrom auf Null abgesunken war.

Die später einsetzende Abschnürung des Restplasmas an der Kathode kann durch Wärmeleitung wie durch Konvektion bewirkt werden. Die Energieabfuhr durch Wärmeleitung ist, wie schon bemerkt, an der Kathode wegen des dort großen Temperaturgradienten besonders groß. Die Konvektion dagegen schiebt das Plasma nach oben in Richtung auf die Anode. Wir hatten gehofft, beide Anteile durch Aufnahmen an horizontal brennenden Bögen trennen zu können, da hier der Energietransport durch Konvektion senkrecht zur Bogenachse erfolgt. Dies gelang nicht in dem erhofften Maße. Bei horizontal brennenden Bögen flattern die äußeren Bogenbereiche leicht hin und her und werden im Gegensatz zum Bogenkern nach oben gedrückt, so daß die Zeitlupenbilder leicht verwaschen aussehen. Die Abschnürung an der Kathode tritt auch hier auf. Gleichzeitig wird das Restplasma seitlich aus der Bogenstrecke geschoben. Eine quantitative Trennung beider Anteile war aber so nicht möglich.

Die Entstehungsursache des Verbindungsschlauches zwischen Kathode und Restplasma unter der Anode konnte nicht aufgeklärt werden. Daß der Schlauch von einer Nachverdampfung der Kathode herrührt, wie es Rohloff annimmt, scheint uns wenig wahrscheinlich, da nach Untersuchungen von Guillery [5] eine merkliche Verdampfung erst bei Stromstärken oberhalb 400 Amp einsetzt. Außerdem ist der gleiche Vorgang bei den im folgenden beschriebenen Bögen zwischen Metallelektroden, wo sicher keine Verdampfung des Elektrodenmaterials vorliegt, zu beobachten.

## IV. Untersuchungen am Argon- und am Stickstoffbogen.

Finkelnburg und Busz [2] haben kürzlich einen Bogen zwischen Metallelektroden beschrieben, der in einem Schutzgas brennt und sich durch eine sehr niedrige Brennspannung und sehr hohe Temperatur auszeichnet.

Die Kathode dieses Bogens besteht aus einem angespitzten wassergekühlten Wolframstab von 5 mm Durchmesser, während eine ebenfalls wassergekühlte Kupferkalotte die Anode bildet. Der Wolframstift ist von einer ringförmigen Düse umgeben, durch die in langsamem Strom (0,1 Liter/sec) Argon oder Stickstoff als Schutzgas ausströmt. Der Argonbogen hat eine fast glockenförmige Gestalt und ist kernlos. Der Stickstoffbogen dagegen besitzt einen Bogenkern und sieht kegelförmig aus.

Bei der Untersuchung des Abklingens bereitete die niedrige Brennspannung beider Bögen, die unter der Thyratron-Brennspannung liegt, einige Schwierigkeiten. Die Kompensationsbatterie $B$ (Fig. 2) muß

immer sehr genau eingestellt werden, damit nach der Thyratronzündung das Potential von Anode und Kathode gleich ist.

Die Fig. 7 zeigt eine Serie von Aufnahmen des abklingenden Argonbogens. Die Kathode steht hier, anders als beim Kohlebogen, in einem Abstand von 1 cm über der Anode. Die Bogenstromstärke betrug

Fig. 7. Aufnahmeserie eines abklingenden Argonbogens. Bogenstrom 200 Amp, Elektrodenabstand 1,0 cm, zeitlicher Bildabstand 25 μsec. Erstes Bild 32 μsec nach Abschalten des Bogenstromes.

200 Amp. Der Abklingvorgang verläuft ganz ähnlich wie beim Kohlebogen, nur spielt sich alles viel schneller ab. Nach dem Abschalten zieht sich das Plasma wieder zur Bogenachse zusammen, wobei es sich aber schon nach etwa 130 bis 150 μsec von der Kathode absetzt. Auch

Fig. 8. Aufnahmeserie eines abklingenden Stickstoffbogens. Bogenstrom 200 Amp, Elektrodenabstand 1,0 cm, zeitlicher Bildabstand 24 μsec. Erstes Bild 43 μsec nach Abschalten des Bogenstromes.

hier bleibt die Verbindung zwischen Restplasma und Kathode durch einen dünnen nur schwach leuchtenden Schlauch gewahrt. Nach etwa 200 μsec sieht man nur noch einen „Plasmabausch" über der Anode, der dann etwas später ganz verschwindet. Die freie Konvektionsströmung kann wegen ihrer viel zu kleinen Geschwindigkeit keinen Einfluß auf die Abklingvorgänge haben. Auch die Argonströmung, aus der die Kathode umschließenden Ringdüse, beeinflußt den Abklingvorgang nicht. Im Normalfall, bei einer ausströmenden Argonmenge von 0,1 Liter $\cdot$ sec$^{-1}$, beträgt die Strömungsgeschwindigkeit an der Düse etwa 3,5 m/sec. Da der Abklingvorgang innerhalb 350 μsec beendet ist, kann das Argon in dieser Zeit höchstens einen Weg von 1,2 mm zurückgelegt haben. Aufnahmen, bei denen die Strömungsgeschwindigkeit an der Düse auf 1,5 m/sec reduziert wurde, zeigten keine Veränderung gegenüber den „Normalaufnahmen".

Beim Stickstoffbogen verschwindet der Bogenkern wie beim Kohlebogen nach 130 μsec, nachdem er sich vorher von der Kathode abgesetzt

hat. Viel deutlicher als beim Argonbogen ist hier nach etwa 350 μsec das Absetzen des Restplasmas von der Kathode zu beobachten (Fig. 8). Der Verbindungsschlauch zwischen Restplasma und Kathode leuchtet viel schwächer und ist bald darauf verschwunden. Nach etwa 1 msec ist von einem leuchtenden Plasma nichts mehr zu sehen.

Die aus den Zeitlupenaufnahmen ermittelten Abklingzeiten der beiden Bögen zwischen Metallelektroden sind wesentlich kürzer als beim Kohlebogen. Dies braucht aber nicht zu bedeuten, daß die Abklingvorgänge andersartig verlaufen. Man kann zwischen den Bögen wegen ihrer verschiedenen Gestalt, den unterschiedlichen Temperaturverhältnissen und der andersartigen Gaszusammensetzung keinen unmittelbaren Vergleich ziehen. So emittiert z. B. das CaO-Molekül im Kohlebogen bei 4000° K noch eine intensive, photographisch wirksame Strahlung, während die Strahlung der Argonatome bei der gleichen Temperatur nur sehr schwach sein dürfte. Der abklingende Stickstoffbogen muß dagegen wegen seiner Molekülstrahlung bis zu tieferen Temperaturen zu beobachten sein. In diese Richtung weisen auch die beobachteten Abklingzeiten der einzelnen Bögen.

Einen quantitativen Vergleich der Abklingvorgänge kann man nur ziehen, wenn man die Temperatur als Funktion von Ort und Zeit in den einzelnen Bögen nach Abschalten des Stromes kennt. Über ihre Bestimmung sowie über die daraus errechnete Wärmeleitfähigkeit der Bogenplasmen soll demnächst berichtet werden.

Den Herren Professor Dr. W. Finkelnburg, der die Arbeit anregte, und Privatdozent Dr. H. Maecker bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Fräulein L. Schuh und Herrn A. Radü danke ich für die Hilfe beim Aufbau der Anlage und der Durchführung der Messungen.

## Literatur.

[1] Bartels, H., u. B. Eiselt: Optik **1950**, 656. — [2] Busz, G., u. W. Finkelnburg: Z. Physik **139**, 212 (1954). — [3] Finkelnburg, W.: Hochstromkohlebogen. Berlin: Springer 1948. — [4] Göing, W.: Naturwiss. **37**, 558 (1950). — [5] Guillery, P.: Z. Naturforsch. **10a**, 248 (1955). — [6] Maecker, H.: Z. Physik **136**, 119 (1953). — [7] Maecker, H.: Z. Physik **141**, 198 (1955). — [8] Mannkopff, R.: Z. Physik **76**, 396 (1932). — [9] Rohloff, E.: Z. Physik **124**, 264 (1948). [10] Rohloff, E.: Z. Physik **126**, 175, 224 (1949). — [11] Witte, H.: Z. Physik **88**, 415 (1934).

Dr. R. Wienecke, Erlangen,
Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 128—140 (1955).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke Erlangen.

# Über das Geschwindigkeitsfeld der Hochstromkohlebogensäule.

Von

R. Wienecke.

Mit 10 Figuren im Text.

*(Eingegangen am 3. August 1955.)*

Es wird das gesamte Strömungsfeld der Hochstromkohlebogensäule mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt. Zur Messung der Geschwindigkeiten im Bogenkern, die in der Größenordnung von einigen hundert m/sec liegen, wird der Bogenstrom mit einer für die Untersuchung von Abschaltvorgängen entwickelten Anordnung kurz unterbrochen und das Vorwachsen des von der Kathode neu ausgehenden Plasmastrahles mit einer hoch auflösenden Zeitlupe verfolgt und daraus die Geschwindigkeiten für die Kernmitte und den Kernrand bestimmt. Außerhalb des Bogenkernes werden Messungen an in den Bogen gewirbelten kleinen Kohlepartikeln herangezogen. Beide Meßmethoden ergänzen sich sehr gut und gestatten, die Kurven gleichen Geschwindigkeitsbetrages sowie das Stromlinienfeld des Bogens festzulegen. Eine sehr gute Stützung erfahren die Messungen durch die Feststellung, daß das gemessene Geschwindigkeitsfeld des Bogens den Impuls- und Massenerhaltungssatz befriedigt.

## I. Einleitung.

Der Hochstromkohlebogen unterscheidet sich in seinem äußeren Erscheinungsbild vom Niederstrombogen vor allem durch den bei Stromstärken über 50 Amp auftretenden Bogenkern. Seine Entstehung ist nach einer neueren Arbeit von Maecker [3] eng mit einer von der Kathode ausgehenden Plasmaströmung verbunden. Durch die große Stromdichte vor der Kathode wird nach Maeckers Überlegungen die auf die Ladungsträger wirkende Lorentz-Kraft des magnetischen Eigenfeldes des Bogenstromes — bei genügend großer Gesamtstromstärke — dort so groß, daß sich im innersten Teil der Bogensäule vor der Kathode ein Überdruck aufbaut. Dieser Überdruck kann sich nur in Richtung auf die Anode — wegen der nach dort rasch abnehmenden Stromdichte — in Form einer Plasmaströmung ausgleichen. Das Eigenmagnetfeld wirkt also in der Nähe der Kathode wie eine Pumpe, die dauernd von außen kaltes Gas ansaugt, das dann im Raum vor der Kathode auf hohe Temperaturen aufgeheizt wird und als heißer Plasmastrahl zur Anode abströmt. Dieser Strahl ist aber nur dadurch sichtbar, daß sich die Stromfäden in den gut leitenden Strahl hineinziehen und durch Zufuhr Joulescher Wärme die hohe Temperatur aufrechterhalten. Durch Reibung überträgt der von der Kathode ausgehende Strahl auf

seinem Wege zur Anode einen Teil seines Impulses auf die ihm benachbarten Schichten des Bogengases. Dadurch nimmt die Strahlgeschwindigkeit mit wachsendem Abstand von der Kathode rasch ab, während immer weitere Schichten an der Strömung teilnehmen. Das heißt, das Strömungsprofil wird um so breiter und die Achsengeschwindigkeit um so niedriger, je mehr man sich von der Kathode entfernt. Durch die zunächst auf die Umgebung der Achse beschränkte Plasmaströmung, deren Maximalgeschwindigkeit MAECKER zu 350 m/sec abschätzt, kommt es also zum Aufbau eines die ganze Bogensäule erfassenden Geschwindigkeitsfeldes.

Geschwindigkeitsmessungen in der Säule des Hochstromkohlebogens liegen von MAECKER [2] und ROHLOFF [4] vor. MAECKER bestimmt aus kinematographischen Aufnahmen nach einer zuerst von HAGENAH [1] angegebenen Methode den Weg, den kleine in den Bogen gebrachte Kohlepartikel während der Belichtungszeit eines Einzelbildes zurücklegen. Aus dem Quotienten von zurückgelegtem Weg und Belichtungszeit erhält er für den gesamten Bogen eine mittlere Geschwindigkeit von 20 m/sec. Während diese Methode in den äußeren Bogenbereichen, in denen die Geschwindigkeiten einige m/sec betragen, zu richtigen Werten führt, wie die Messungen von HAGENAH am Niederstrombogen zeigen, erreichen die Kohlepartikel im Bogenkern infolge ihrer Trägheit nicht die dort vorhandenen hohen Geschwindigkeiten, so daß hier diese Methode zu falschen Absolutwerten der Geschwindigkeit führt. Dagegen kann man auch hier, wie im übrigen Gebiet der Bogensäule, durch die Beobachtung des Flugweges fester Partikel die Strömungs*richtung* gut bestimmen.

ROHLOFF [4] bestimmt bei seinen Messungen die Kraftwirkung des Gasstrahles auf die Anode, woraus er die Geschwindigkeit zu 40 m/sec bestimmt. Diese Methode gibt natürlich nur einen Überschlagswert, denn bei einer Messung des Gesamtimpulses wird über die radiale Geschwindigkeitsverteilung des Strahles gemittelt. Außerdem ist die Achsengeschwindigkeit an der Anode, wie die eigenen Messungen später zeigen werden, schon auf ziemlich niedrige Werte abgesunken. ROHLOFF bestimmt ferner aus Zeitlupenaufnahmen die Ganghöhe eines durch ein longitudinales Magnetfeld schraubenförmig verdrehten Bogens, woraus er ebenfalls eine Geschwindigkeit von 40 m/sec erhält. Auch hier handelt es sich um eine integrale Bestimmung der Geschwindigkeit, wobei außerdem der Bogen durch das Magnetfeld in seiner Ausbildung erheblich gestört wird.

Da die Erkenntnis, daß die Ausbildung des Bogenkernes eng mit einer Plasmaströmung gekoppelt ist, zu weitreichenden Folgerungen führt, haben wir unsere Methode der Untersuchung schnell verlaufender Bogenvorgänge [5] zu einer Bestimmung der Geschwindigkeiten im

Bogenkern benutzt. Zur Festlegung des gesamten Geschwindigkeitsfeldes des Bogens haben wir dann für die Bogenbereiche außerhalb des Kernes, in denen die Geschwindigkeiten relativ klein sind und in denen unsere Methode versagt, Messungen an Kohlepartikeln nach der HAGENAHschen Methode herangezogen[1].

## II. Messung der Geschwindigkeiten im Bogenkern.

Zur Messung von Geschwindigkeiten im Bogenkern muß man diesen in irgendeiner Weise stören und das Weiterwandern dieser Störung zeitlich verfolgen. Dies haben wir auf die verschiedensten Arten versucht. Als beste Methode erwies sich dabei die folgende: Parallel zum

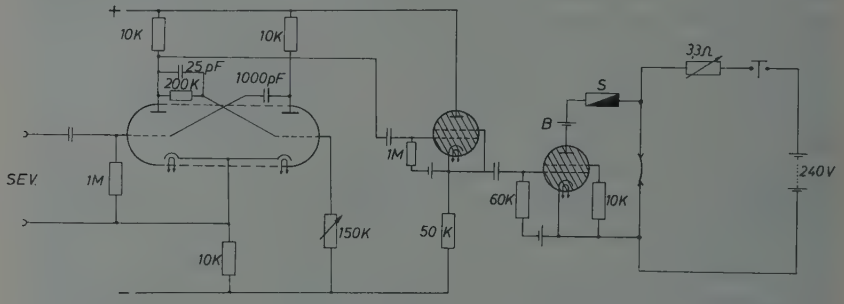



Fig. 1 Elektrische Anordnung zur kurzzeitigen Unterbrechung des Bogenstromes. Nähere Beschreibung siehe [5].

Bogen liegt, wie bei der Untersuchung des Abklingens von Bogenentladungen [5], ein Thyratron mit einer Kompensationsbatterie $B$. Zusätzlich ist in diesen Nebenkreis noch eine Feinsicherung $S$ geschaltet, wie es Fig. 1 zeigt. Zündet man durch einen Impuls das Thyratron, so wird die Bogenstrecke spannungs- und damit stromlos. Eine definierte Zeit später brennt die Feinsicherung explosionsartig durch, der Parallelschluß zum Bogen wird unterbrochen und die Bogenstrecke erhält wieder ihre volle Spannung, d.h. der Bogen zündet wieder durch. Die Unterbrechungszeit des Bogenstromes kann dabei durch Wahl der Feinsicherung nach Wunsch eingestellt werden. Synchron mit der Stromunterbrechung werden mit der schon früher beschriebenen Anordnung Zeitlupenaufnahmen des Bogens gemacht. Außerdem wird die Spannung an der Bogenstrecke oszillographiert. Läßt man die Bogensäule lange genug abkühlen, bevor man die Spannung wieder anlegt, so bildet sich der Plasmastrahl von der Kathode her neu aus und schießt zur Anode durch, ehe sich durch JOULEsche Wärme ein neuer Kern bilden kann. Dieses Vorwachsen des Kernes ist in einer Zeitlupenaufnahme (Fig. 2)

[1] Diese Messungen wurden in selbständiger Arbeit von Herrn stud. phys. R. HÜBENER, Marburg, in unserem Laboratorium durchgeführt.

festgehalten. Das zugehörige Spannungsoszillogramm, in dem das Zeitintervall der Aufnahme durch Pfeile markiert ist (Fig. 3), zeigt, daß zur Zeit der Aufnahme die stationäre Brennspannung schon beinahe wieder erreicht ist. Aus solchen Aufnahmen läßt sich die Achsengeschwindigkeit des Kernes bestimmen. Dabei muß man natürlich beachten, daß die

Fig. 2. Zeitlupenaufnahmen eines wiederdurchzündenden Hochstromkohlebogens mit von der Kathode her vorwachsendem Bogenkern. Endstromstärke 200 Amp. Erstes Bild 45 μsec nach Wiederanlegen der Spannung. Zeitlicher Bildabstand 19 μsec. Dauer der Stromunterbrechung 0,7 msec.

Messung an einem sich aufbauenden Bogen gemacht wird. Da die Temperatur der äußeren Bogenbereiche sich aber während der kurzen Dauer der Stromunterbrechung kaum geändert hat, wie aus den Unter-

Fig. 3. Oszillogramm der Bogenspannung bei Unterbrechung des Bogenstromes. *A* Stationäre Brennspannung = 65 V. *B* Zündung des Stromtores. *C* Durchbrennen der Feinsicherung (4 Amp mittelträge). ↑ ↑ Zeitintervall der Zeitlupenaufnahme Dauer der Stromunterbrechung 0,7 msec.

suchungen des Abklingvorganges zu schließen ist, und da die Bogenspannung zur Zeit der Aufnahme den stationären Wert fast wieder erreicht hat, dürfte der Fehler der Geschwindigkeitsmessung nicht allzu groß sein. Allenfalls erfährt der Strahl eine zusätzliche Bremsung dadurch, daß er etwa kälteres Gas vor sich herschieben muß, wodurch es zum Aufbau eines erhöhten Druckes vor der Anode kommen kann. Dadurch muß sich die Kerngeschwindigkeit verlangsamen, und zwar um so mehr, je weiter er sich der Anode nähert. Bei unseren Messungen würde sich also ein zu steiler Geschwindigkeitsabfall des Strahles auf seinem Wege zur Anode ergeben. Daß dies nur in geringem Maße der Fall sein kann, zeigen die später zu besprechenden Impuls- und Massenbilanzen.

Zur Bestimmung der Achsengeschwindigkeit des Plasmastrahles haben wir die Einzelbilder der Fig. 2 vergrößert projiziert, in der Projektion den Bogenkern nachgezeichnet, den Abstand seiner Spitze von

der Kathode in ein Ort-Zeitdiagramm eingetragen und daraus durch Differentiation die Geschwindigkeit als Funktion des Abstandes von der Kathode ermittelt. Der Mittelwert aus 20 solchen Aufnahmen ist in Fig. 4 aufgetragen. Die Geschwindigkeit fällt von 300 m/sec bei 0,5 cm vor der Kathode auf einen Wert von 70 m/sec im Abstand 3 cm vor der Kathode ab. Näher als 0,5 cm vor der Kathode konnte nicht gemessen werden, da dort die Geschwindigkeit zu große Werte annimmt und die Ortsbestimmung daher zu ungenau wird, wie überhaupt die Geschwindigkeitswerte bei kleinem Abstand vor der Kathode am stärksten streuen. Der mittlere Fehler der Messung beträgt in Kathodennähe etwa 10% und fällt auf ungefähr 5% in der Nähe der Anode ab. Extrapoliert man die Geschwindigkeitskurve bis zur Kathode, so stimmt der sich ergebende Maximalwert von 340 m/sec sehr gut mit dem von MAECKER zu 350 m/sec geschätzten überein.

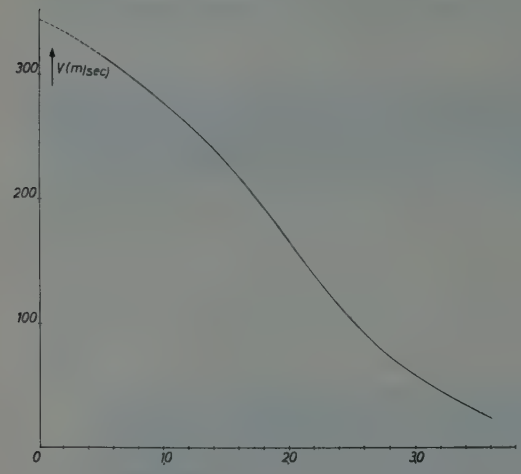



Fig. 4. Plasmageschwindigkeit in der Bogenachse als Funktion des Abstandes von der Kathode – – –; extrapolierte Werte.

Fig. 5. Zeitlupenaufnahmen nach der Wiederzündung eines Hochstromkohlebogens mit hochwandernder Bogenkernaufbauchung. Stromstärke 200 Amp. Zeitlicher Bildabstand = 26 μsec.

Für die Geschwindigkeitsmessung des Kernrandes nutzten wir folgende Erscheinung aus: Hat der nach Unterbrechung des Bogenstromes sich neu von der Kathode her bildende Bogenkern die Anode fast erreicht, so zeigt der Kern in Kathodennähe eine Aufbauchung, deren Weiterwandern sich nach Fig. 5 sehr gut bis zur Anode verfolgen läßt. Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Kernerweiterung erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie bei der Ermittlung der Achsengeschwindigkeit. Das Ergebnis aus ebenfalls 20 Messungen ist

in Fig. 6 über dem Abstand von der Kathode aufgetragen. Die Randgeschwindigkeit am Säulenkern fällt danach von etwa 70 m/sec bei 0,3 cm vor der Kathode auf 25 m/sec in 2,5 cm Abstand vor der Kathode ab. Der mittlere Fehler der Messungen beträgt etwa 5%.

Auf den großen Unterschied zwischen Achsen- und Randgeschwindigkeit weist auch das Profil des wachsenden Bogenkernes hin. Während der Kern in Kathodennähe spitz aussieht, rundet er sich um so mehr ab, je weiter er zur Anode wandert.

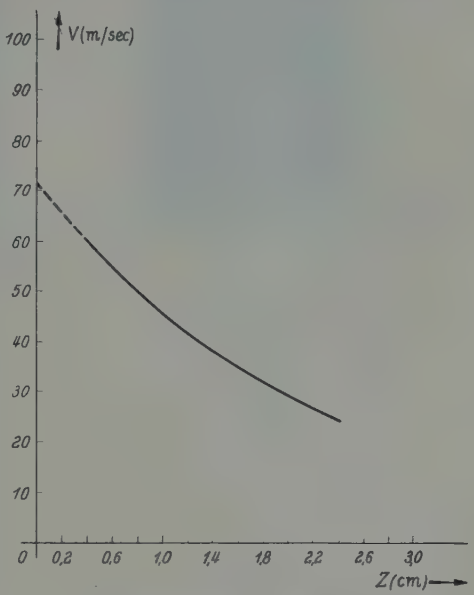


Fig. 6. Plasmageschwindigkeit am Rand des Bogenkernes als Funktion des Abstandes von der Kathode.

### III. Festlegung des gesamten Geschwindigkeitsfeldes.

Da mit unserer Methode nur die Geschwindigkeiten bis zum Kernrand zu erfassen sind, haben wir zur Festlegung des gesamten Geschwindigkeitsfeldes der Bogensäule für die Gebiete außerhalb des Bogenkernes Messungen an in den Bogen gewirbelten Kohleteilchen zu Hilfe genommen. Fig. 7 zeigt eine typische Aufnahme nach diesem Verfahren. Die hieraus ermittelten Geschwindigkeitswerte schließen sich gut an unsere Werte für den Kernrand an, wie es Fig. 8 zeigt. In ihr ist für verschiedene Abstände von der Kathode die Geschwindigkeit über den Bogenradius aufgetragen. Die durch × markierten Messungen entstammen der „Kohleteilchenmethode", die durch ● markierten Werte sind Messungen nach unserer Methode entnommen (Kernrand und Kernmitte). Um den steilen Geschwindigkeitsabfall von der Kernmitte zum Kernrand zeichnen zu können, haben wir Zwischenwerte für die Geschwindigkeit aus dem Profil des vorwachsenden Kernes (Fig. 2) bestimmt. Dazu haben wir ein solches Profil in der Vergrößerung nachgezeichnet, einen Schnitt quer durch den Kern an einer Stelle gelegt, an der dieser noch zylindrisch ist, und die Abstände von der Stirnfront des Kernes bis zum Bezugsquerschnitt für verschiedene Radien ausgemessen. Durch Quotientenbildung mit dem Abstand für $r = 0$ wurde dann der relative Geschwindigkeitsabfall nach außen bestimmt. Mit der bekannten Achsengeschwindigkeit konnte dieser leicht auf Absolut-

Fig. 7. Aufnahmen eines Hochstromkohlebogens mit hineingewirbelten kleinen Kohleteilchen. Belichtungszeit = 0,86 msec.

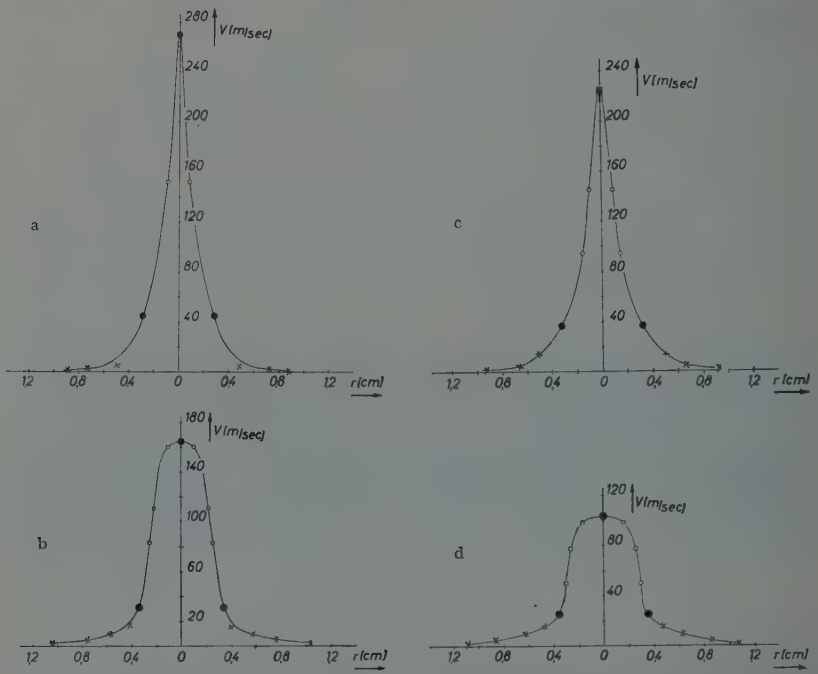



Fig. 8a—d. Plasmageschwindigkeit als Funktion des Bogenradius in verschiedenen Abständen von der Kathode. a: 1 cm über der Kathode; b: 1,5 cm über der Kathode; c: 2 cm über der Kathode; d: 2,5 cm über der Kathode.

werte umgerechnet werden. Die so ermittelten Zwischenwerte sind durch ○ markiert.

Fig. 8 zeigt, daß die Geschwindigkeit vom Bogenrand her in Richtung auf die Bogenachse zunächst langsam wächst, um erst in der Nähe

des Kernrandes steil zu den hohen Werten in der Bogenachse anzusteigen. Außerdem ist gut zu erkennen, wie das Geschwindigkeitsprofil mit wachsendem Abstand von der Kathode breiter und flacher wird.

Mit Hilfe der Fig. 8 lassen sich für den gesamten Bogen die Kurven gleichen Geschwindigkeitsbetrages zeichnen. Dies ist in Fig. 9 geschehen. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven geben die Lage der 4000°- und 9750°-Isotherme (rot-gelbe Aureole und Kernrand) an.

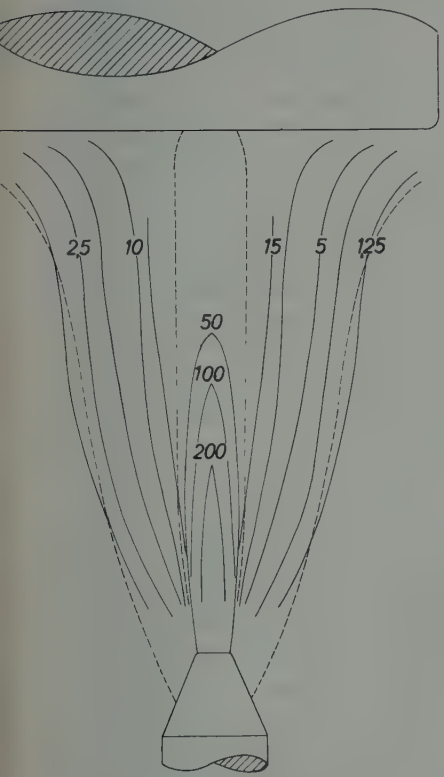



Fig. 9. Kurven gleichen Geschwindigkeitsbetrages in der Hochstromkohlebogensäule. Die Zahlenangaben geben die Geschwindigkeiten in m/sec an.

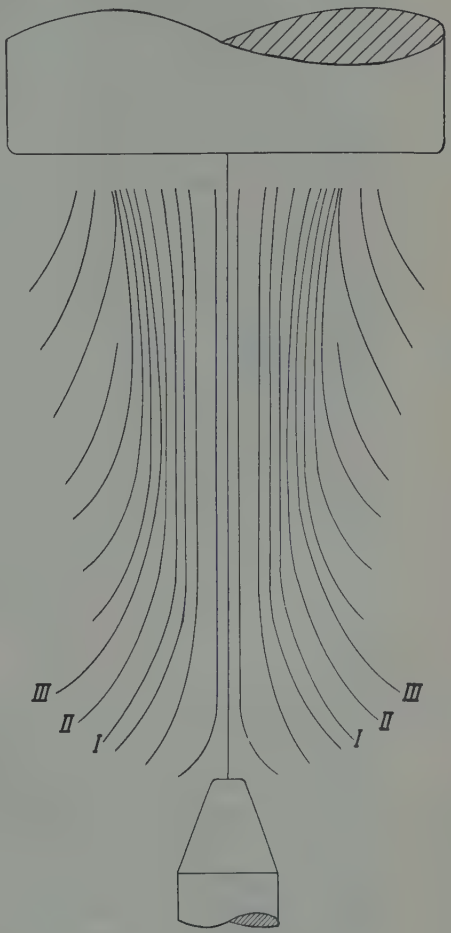



Fig. 10. Stromlinienfeld des Hochstromkohlebogens.

Die Kohleteilchenmethode gestattet außer der Bestimmung des Geschwindigkeitsbetrages außerhalb des Kernes auch die Festlegung der Strömungsrichtung. Auf diese Weise kann man das Stromlinienfeld des Bogens, wie es in Fig. 10 gezeichnet ist, gewinnen. Die Strömung verläuft in Achsennähe fast parallel zu dieser. Je weiter man nach

außen geht, um so größer wird der Winkel zwischen Strömungsrichtung und Bogenachse. Das heißt, längs der ganzen Bogensäule wird laufend kaltes Gas von außen angesaugt, das in der Bogensäule aufgeheizt wird und zur Anode abströmt. Dabei ist der Anströmwinkel in Kathodennähe besonders groß und fällt in Richtung auf die Anode immer mehr ab. Da die Anode mit ihrem relativ großen Durchmesser für die Strömung ein starkes Hindernis bildet, muß diese dicht vor ihr fast rechtwinklig — vor allem in der Nähe der Bogenachse — nach außen umbiegen. Dieses Umbiegen ist in Fig. 10 nicht mit eingezeichnet worden.

### Impuls- und Massenbilanz.

Zur Kontrolle der gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten kann man die Sätze von der Erhaltung des Impulses und der Masse heranziehen. Danach muß der je Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Bogens senkrecht zur Bogenachse hindurchtretende Impuls gleich dem auf die Kathode wirkenden Rückstoß sein. Dieser wurde von MAECKER[3] bei einem Strom von 200 Amp zu 0,47 pond gemessen.

Zur praktischen Durchführung der Impulsprüfung legen wir in die Bogensäule ein Zylinderkoordinatensystem, dessen $z$-Achse mit der Bogenachse zusammenfällt und dessen Ursprung sich im Brennfleck auf der Kathode befinden soll. Für den je Zeiteinheit durch einen Bogenquerschnitt senkrecht zur $z$-Achse hindurchtretenden Impuls ergibt sich dann für festes $z$ unter Beachtung der Zylindersymmetrie folgendes Integral:

$$J = 2\pi \int_0^R \varrho(r) \cdot v(r)^2 \cdot \cos^2\alpha \cdot r \, dr. \tag{1}$$

Dabei sind $\varrho$ die Dichte in [g cm$^{-3}$], $v$ die Geschwindigkeit in [cm sec$^{-1}$] und $\alpha$ der Winkel zwischen Strömungsrichtung und Bogenachse. Die Integration muß an und für sich bis zu einem Radius $R$ durchgeführt werden, bei dem die Geschwindigkeit auf Null abgesunken ist. Da aber außerhalb der Bogensäule freie Konvektion vorliegt, die an dem Rückstoß auf die Kathode nicht beteiligt ist, haben wir die Integration nur bis zu einem Radius $R$ durchgeführt, bei dem die Geschwindigkeit nur noch 1,25 m/sec beträgt. Diese Grenze ist keineswegs kritisch, da der Integrand in diesem Gebiet wegen der quadratisch eingehenden Geschwindigkeit so klein wird, daß eine geringe Variation von $R$ nur einen unbedeutenden Einfluß auf den Wert des Gesamtintegrals hat.

Die Ergebnisse der graphisch für verschiedene Abstände $z$ von der Kathode durchgeführten Integration sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

In Spalte 1 ist der Abstand der Querschnittsfläche von der Kathode angegeben. In den beiden nächsten Spalten stehen die Integralwerte in [dyn] bzw. [pond]. Die letzte Spalte gibt den prozentualen Fehler des zugehörigen Integrals bezogen auf den Mittelwert an.

Die Werte für die verschiedenen Querschnitte stimmen sehr gut untereinander überein. Der Mittelwert von 0,44 pond weicht nur um 6% von dem von MAECKER [3] zu 0,47 pond bestimmten Rückstoß auf die Kathode ab. Dies ist als sehr gute Übereinstimmung zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß der Integrand wegen $v^2$ sehr empfindlich gegen Ungenauigkeiten der Geschwindigkeitsmessung ist.

Der Satz von der Erhaltung der Masse findet seinen mathematischen Ausdruck in der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho \mathfrak{v} = 0$. Das zeitabhängige Glied verschwindet, da sich beim stationären Bogen die Dichte zeitlich nicht ändert. Es braucht also nur die Beziehung $\operatorname{div} \varrho \mathfrak{v} = 0$ erfüllt zu sein.

*Tabelle 1.*

| $z$ | $2\pi \int_0^R \varrho v^2 \cos^2 \alpha r \, dr$ | | $\Delta$% |
|---|---|---|---|
| 1 | 440 | 0,45 | 0,69 |
| 1,5 | 404 | 0,41 | 7,55 |
| 2 | 453 | 0,46 | 3,66 |
| 2,5 | 452 | 0,46 | 3,43 |
| Mittelwert: | 437 | 0,44 | |

Praktisch geht man bei der Prüfung dieser Beziehung am besten so vor, daß man mit Hilfe des GAUSSschen Satzes das Volumenintegral $\int_v \operatorname{div} \varrho \mathfrak{v} \, d\tau$ in ein Oberflächenintegral umwandelt und dieses dann für die Oberfläche geeignet gewählter Volumenelemente bestimmt.

$$\int_v \operatorname{div} \varrho \mathfrak{v} \, d\tau = \oint_0 \varrho \mathfrak{v} \cdot df = 0. \tag{2}$$

Bei der Unterteilung der Bogensäule in Volumenelemente sind wir nach zwei verschiedenen Methoden vorgegangen. Im ersten Fall haben wir in die Bogensäule vier ineinandergeschachtelte Zylinder mit den Radien $R_1 = 0{,}8$ cm, $R_2 = 0{,}9$ cm, $R_3 = 1{,}0$ cm und $R_4 = 1{,}1$ cm gelegt, die dann nochmals durch Querschnittsflächen senkrecht zur Bogenachse in jeweils drei aufeinanderstehende Teilzylinder von 0,5 cm Höhe unterteilt wurden. Für jeden der so entstehenden 12 Teilzylinder wurde dann das Integral über die Oberfläche berechnet. Es zerfällt dabei in drei Teilintegrale über die beiden kreisförmigen Deckflächen ($F_1, F_2$) und die Mantelfläche ($M$). Unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie schreiben sich die Integrale in Zylinderkoordinaten:

$$\left.\begin{aligned} \oint_0 \varrho \mathfrak{v} \cdot df = 2\pi \int_{0F_2}^{R} \varrho v \cos \alpha r \, dr + 2\pi \int_{0F_1}^{R} \varrho v \cos \alpha r \, dr + \\ + 2\pi R \int_{z_1 M}^{z_2} \varrho v \sin \alpha \, dz = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$F_2$ bedeutet dabei die obere und $F_1$ die untere Deckfläche. $\alpha$ ist der Winkel zwischen Strömungsrichtung und Flächennormalen der Fläche, über die integriert wird.

Die Werte der einzelnen Integrale sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die $z$-Koordinate der einzelnen zur Auswertung herangezogenen Querschnitte eingetragen. Die Spalte 2 gibt den Wert des Integrals über die Mantelfläche zwischen den Grenzen $z_1$ und $z_2$ an, zwischen denen der Zahlenwert steht. In Spalte 3 sind die zu jedem $z$ gehörigen Werte der Integrale über die Querschnittsflächen aufgetragen. Der Integralwert ist positiv, wenn über die obere Deckfläche integriert wird. Für die untere Deckfläche ist er entsprechend negativ. In Spalte 4 steht die Summe der Integrale über die untere Deckfläche und die Mantelfläche, deren absoluter Wert theoretisch gleich dem daneben in Spalte 3 stehenden Integral über die obere Deckfläche sein soll. In der letzten Spalte schließlich ist die prozentuale Differenz zwischen den in Spalte 3 und 4 nebeneinanderstehenden (absoluten) Werten eingetragen, wobei auf den Mittelwert der Absolutbeträge der Spalten 3 und 4 Bezug genommen worden ist. Die Differenz ist positiv, wenn das Integral über die obere Deckfläche größer ist als die Summe aus den Integralen über untere Deckfläche und Mantel. Entsprechendes gilt für die negativen Differenzwerte.

Das Ergebnis der Integration über die *ganzen* Zylinder — keine Aufspaltung in Teilzylinder — ist für die verschiedenen Zylinderradien $R_n$ in Tabelle 3 zusammengestellt. Die untere Deckfläche hat einen Abstand von 1 cm von der Kathode, die obere einen solchen von 2,5 cm.

Sowohl Tabelle 2 wie auch Tabelle 3 zeigen, daß die Kontinuitätsgleichung recht gut befriedigt wird. Die Fehler liegen sicher in der durch

*Tabelle 2.*

| $z$ [cm] | $2\pi R \int_{z_1}^{z_2} \varrho v \sin\alpha \, dz$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $2\pi \int_0^R \varrho v \cos\alpha \, r \, dr$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $\int_{F_1} + \int_M$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $\Delta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 64,8 | — | | $R = 0{,}8$ cm |
| 1,5 | $-15{,}5$ | 82,8 | $-80{,}4$ | $+2{,}9$ | |
| 2 | $-14{,}4$ | 85,7 | $-97{,}2$ | $+12{,}6$ | |
| 2,5 | $-11{,}9$ | 98,4 | $-97{,}6$ | $-0{,}8$ | |
| 1 | | 70,1 | — | | $R = 0{,}9$ cm |
| 1,5 | $-16{,}0$ | 90,8 | $-86{,}1$ | $+5{,}4$ | |
| 2 | $-17{,}5$ | 97,0 | $-108{,}3$ | $-11{,}0$ | |
| 2,5 | $-16{,}3$ | 112,7 | $-113{,}3$ | $-0{,}6$ | |
| 1 | | 74,0 | — | | $R = 1{,}0$ cm |
| 1,5 | $-14{,}6$ | 97,3 | $-88{,}6$ | $+9{,}4$ | |
| 2 | $-18{,}8$ | 108,2 | $-116{,}2$ | $-7{,}1$ | |
| 2,5 | $-19{,}6$ | 125,7 | $-127{,}8$ | $-1{,}7$ | |
| 1 | | 77,2 | — | | $R = 1{,}1$ cm |
| 1,5 | $-27{,}6$ | 103,4 | $-104{,}8$ | $-1{,}4$ | |
| 2 | $-27{,}0$ | 118,9 | $-130{,}4$ | $-9{,}2$ | |
| 2,5 | $-21{,}0$ | 136,8 | $-139{,}9$ | $-2{,}2$ | |

*Tabelle 3.*

| $z$ [cm] | $2\pi R \int_1^{2,5} \varrho v \sin\alpha \, dz$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $2\pi \int_0^R \varrho v \cos\alpha \, r \, dr$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $\int_{F_1} + \int_M$ $10^3 \cdot [g \cdot sec^{-1}]$ | $\Delta$ % | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 64,9 | | | $R = 0{,}8$ cm |
| 2,5 | $-41{,}9$ | 98,4 | $-106{,}7$ | $-8{,}2$ | |
| 1 | | 70,1 | | | $R = 0{,}9$ cm |
| 2,5 | $-49{,}8$ | 127,7 | $-119{,}9$ | $-6{,}1$ | |
| 1 | | 74,1 | | | $R = 1{,}0$ cm |
| 2,5 | $-53{,}1$ | 127,7 | $-127{,}1$ | $-1{,}14$ | |
| 1 | | 77,2 | | | $R = 1{,}1$ cm |
| 2,5 | $-75{,}7$ | 136,8 | $-152{,}8$ | $-11{,}1$ | |

die Messung gegebenen Genauigkeitsgrenze. Dabei werden besonders die Integrale über die Mantelfläche nicht sehr genau sein, da bei den hier vorhandenen kleinen Geschwindigkeiten der Sinus des Anströmwinkels entscheidend in den Integranden eingeht, dieser sich aber aus dem Stromlinienfeld in Fig. 10 nicht sehr genau bestimmen läßt.

Bei der zweiten Methode haben wir aus der Bogensäule ein rotationssymmetrisches Volumen herausgeschnitten, dessen Mantelfläche durch eine Stromröhre gebildet wird. Durch diesen Mantel kann weder von außen nach innen noch umgekehrt Masse strömen, da der Winkel zwischen Strömungsrichtung und Flächennormalen der Mantelfläche 90°, der Cosinus dieses Winkels also Null wird. Unterteilt man dieses rotationssymmetrische Gebilde wieder durch Querschnitte senkrecht zur $z$-Richtung, so braucht man zur Überprüfung der Kontinuitätsgleichung nur die Integrale über die Deckflächen zu bilden, wobei allerdings der Radius $R$ bis zu dem integriert werden muß, vom Abstand von der Kathode abhängt, bei jeder Querschnittsfläche also verschieden ist.

Zur Auswertung haben wir die Querschnitte wie beim ersten Verfahren gewählt, die Abstände von der z-Achse bei drei verschiedenen Stromlinien nach Fig. 10 (I bis III) für die einzelnen Bogenquerschnitte ausgemessen und dann die Integrale $2\pi \int_0^R \varrho \cdot v \cdot \cos\alpha \cdot r \cdot dr$ bis zu den entsprechenden $R$ gebildet. Diese Integrale müssen für jede Stromröhre und jeden Querschnitt gleich sein, wenn die Kontinuitätsgleichung erfüllt ist. Das Ergebnis der Integration ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Die erste Spalte gibt wieder den Abstand des Querschnittes von der Kathode an. In der zweiten Spalte steht der Radius $R$ bis zu dem im betrachteten Querschnitt integriert worden ist. Die dritte Spalte gibt den Wert des Integrals an. In der vierten Spalte schließlich ist der prozentuale Fehler bezüglich des unter Spalte 3 angegebenen Mittelwertes eingetragen. Die in Spalte 4 der Tabelle eingetragenen

*Tabelle 4.*

| $z$ | I | | | II | | | III | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R$ | $2\pi \int_0^R \varrho v \cos\alpha r\,dr \cdot 10^3$ | $\Delta$% | $R$ | $2\pi \int_0^R \varrho v \cos\alpha r\,dr \cdot 10^3$ | $\Delta$% | $R$ | $2\pi \int_0^R \varrho v \cos\alpha r\,dr \cdot 10^3$ | $\Delta$% |
| [cm] | [cm] | [g sec$^{-1}$] | | [cm] | [g sec$^{-1}$] | | [cm] | [g sec$^{-1}$] | |
| 1 | 0,57 | 52,9 | − 7 | 0,79 | 65,6 | −2,5 | 1,0 | 85,3 | +2,6 |
| 1,5 | 0,45 | 53,7 | − 5,6 | 0,59 | 62,9 | −6,5 | 0,76 | 79,4 | −4,4 |
| 2 | 0,42 | 64,3 | +13 | 0,51 | 71,1 | +5,6 | 0,6 | 78,9 | −5,1 |
| 2,5 | 0,42 | 56,9 | 0 | 0,51 | 69,8 | +3.7 | 0,57 | 88,9 | +6,9 |
| Mittelwert: | | 56,9 | | | 67,3 | | | 83,1 | |

prozentualen Differenzen sind wieder positiv, wenn das entsprechende Integral den Mittelwert übersteigt, sonst entsprechend negativ.

Auch die Auswertung nach diesem Verfahren zeigt, daß die auftretenden Differenzen in der Massenbilanz relativ gering sind und durchaus innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Hier wird die größte Ungenauigkeit in der Festlegung der Stromröhren liegen. Der Radius $R$ kann kaum so genau gewählt werden, daß nicht ein Fehler von 10% in der Massenbilanz auftreten könnte.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß mit den im Bogen gemessenen Geschwindigkeiten die Sätze von der Erhaltung des Impulses und der Masse erfüllt werden, so daß dadurch die Messungen andererseits eine sehr gute Bestätigung erfahren.

Nach Festlegung des Geschwindigkeitsfeldes im Hochstromkohlebogen ergibt sich noch eine Reihe von weiteren Problemen. So muß man sich z. B. fragen, wie man die Geschwindigkeiten bis zur Kathode extrapolieren muß und wie die Strömung in unmittelbarer Nähe der Kathode verläuft, wie groß der „Impulserzeugungsraum" ist und welchen Anteil die Plasmaströmung am gesamten Energiehaushalt des Bogens hat. Über diesen Problemkreis soll demnächst an dieser Stelle ausführlich berichtet werden.

Den Herren Professor Dr. W. Finkelnburg und Privatdozent Dr. H. Maecker danke ich für wertvolle Diskussionen und Anregungen. Fräulein L. Schuh und den Herren cand. phys. H. Ringler und A. Radü bin ich für die Hilfe bei den Messungen und Auswertungen zu Dank verpflichtet.

## Literatur.

[1] Hagenah, W.: Z. Physik **128**, 279 (1950). — [2] Maecker, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **25** (1951). — [3] Maecker, H.: Z. Physik **141**, 198 (1955). — [4] Rohloff, E.: Z. Physik **126**, 224 (1949). — [5] Wienecke, R.: Z. Physik (vorangehende Arbeit).

Dr. R. Wienecke, Erlangen,
Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 141—146 (1955)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

# Über die Anwendung der Kathodenzerstäubung bei Elektronenbeugungsuntersuchungen

Von

O. Haase

Mit 2 Figuren im Text

*(Eingegangen am 11. Juli 1955)*

Als Hilfsmittel für die Präparation von Objekten für Elektronenbeugungsuntersuchungen wird eine Kathodenzerstäubungsvorrichtung nach dem Prinzip der Penning-Entladung beschrieben, die gegenüber der üblichen Kathodenzerstäubung mittels Glimmentladung Vorteile besitzt. Sie arbeitet innerhalb der Elektronenbeugungsapparatur und erlaubt es, die Präparate sofort nach der Zerstäubung zu untersuchen.

## Einleitung

Die Kathodenzerstäubung bietet die Möglichkeit, von einer Metalloberfläche Material abzutragen, ohne daß hierbei, wie es bei chemischen Abtragungsverfahren z. B. Abätzen mit Säuren der Fall ist, Spuren der Reaktionsprodukte auf der Fläche zurückbleiben [*1*], [*2*], [*9*]. Außerdem hat das Verfahren den Vorteil, daß bei Abtragung von Schichtdicken von $< 10^3$ Å die Oberfläche kaum aufgerauht wird. Diese Methode eignet sich daher für die Herstellung von Präparaten zur Untersuchung mit Elektronenbeugung, sei es für die Verringerung der Dicke von Schichten, die für Durchstrahlung zu dick sind, sei es um dünne Schichten von der Oberfläche massiver Metallstücke abzutragen.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens der Kathodenzerstäubung zur Abtragung von Oberflächenschichten erwies sich zuerst bei der Untersuchung der Strukturänderung durch Kaltbearbeitung [*4*], [*5*]. Um den Zustand des Kristallgefüges in verschieden tiefen Schichten unter einer mechanisch bearbeiteten Oberfläche zu ermitteln, wurden schrittweise Oberflächenschichten in einer Gasentladung abgetragen. Anschließend wurde die Oberfläche mit Elektroneninterferenzen in Reflexion untersucht. Es zeigte sich, daß der Grad der Zerstörung des Oberflächengefüges durch die mechanische Bearbeitung mit zunehmender Tiefe abnimmt.

Eine andere Möglichkeit des Verfahrens ist die Anwendung der Kathodenzerstäubung auf elektrolytisch polierte Flächen zur Herstellung von sauberen Oberflächen. Die Reflexion von Elektroneninterferenzen ermöglicht es, die auf einer Oberfläche befindlichen Schichten, wie z. B.

Aufdampfschichten und Oxydationsschichten, von wenigen Gitterkonstanten Dicke nachzuweisen. Um die Nachweisempfindlichkeit für diese Filme voll auszunutzen, müssen die Unterlagen, also die Ausgangsoberflächen, auf welche aufgedampft oder welche in Reaktion mit Fremdgasen treten sollen, folgende Forderungen erfüllen:

1. Sie müssen nach Möglichkeit die Ebenheit einer Gitterebene haben, um sehr dünne Oberflächenschichten nachweisen zu können.

2. Sie müssen sauber sein, d.h. die oberste Gitterebene soll aus Atomen des Materialinneren bestehen und keine Fremdatome enthalten.

3. Sie sollen nach Möglichkeit einkristallinen Charakter haben.

Mechanisch polierte Oberflächen widersprechen der dritten Forderung, chemisch behandelte der zweiten. Das elektrolytische Polierverfahren hingegen liefert auf Grund des Interferenzbildes Flächen, die nahezu alle drei Forderungen erfüllen, wie das Beispiel des Cu, Al und Ag zeigt [6], [7], [8]. Im Falle des Zn und Fe und anderen ist jedoch die Oberfläche mit einem Film bedeckt, der das Interferenzbild der Unterlage nicht erkennen läßt*. Daher wurde das Verfahren der Kathodenzerstäubung angewendet, um diese Deckschichten abzutragen, also eine saubere Fläche zu erzeugen unter Beibehaltung der Ungestörtheit und Ebenheit der Einkristallfläche.

Bei den beschriebenen Versuchen war es aber nachteilig, daß das in einer getrennten Apparatur kathodenzerstäubte Präparat in die Elektronenbeugungsanlage übertragen werden mußte, mithin die gereinigte und sehr reaktionsfähige Oberfläche mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kam. Es war wichtig, das Verfahren der Kathodenzerstäubung in der Interferenzapparatur selbst durchzuführen, so daß die von dem Verunreinigungsfilm befreite Metalloberfläche sofort untersucht werden konnte.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine neue Anordnung der Kathodenzerstäubung, die in der Elektroneninterferenzapparatur untergebracht werden kann und es erlaubt, unmittelbar nach der Kathodenzerstäubung die Präparate zu untersuchen.

## Prinzip

Die bisher zur Zerstäubung verwendete Glimmentladung wurde unter folgenden Bedingungen betrieben: Bei 10 cm Elektrodenabstand und einem Strom von 100 $\mu A/cm^2$ wurde bei einer Entladungsspannung von 1 bis 3 kV gearbeitet, wobei der Gasdruck einige $10^{-2}$ Torr betrug. Von Nachteil war dabei, daß Strom, Spannung und Druck nicht unabhängig voneinander einstellbar sind. Gibt man bei einer Glimmentladung durch

* Auch im Falle des Cu z. B. ist eine wenn auch sehr dünne Deckschicht mit passivierenden Eigenschaften auf der elektrolytisch polierten Oberfläche vorhanden.

einen großen Vorwiderstand den Strom vor, so ist die Entladungsspannung nicht mehr frei wählbar, sondern bereits durch den Gasdruck bestimmt. Zur Einstellung kleinerer Entladungsspannungen muß er erhöht werden. Das Interferenzbild von Einkristall-Präparaten zeigt dann zusätzlich DEBYE-SCHERRER-Ringe. Die regellos angeordneten Kristallite stammen von Atomen, die nach dem Abstäuben infolge des erhöhten Gasdruckes wieder zur Präparatoberfläche zurückdiffundieren.

Wünschenswert wäre es, die Kathodenzerstäubung unter folgenden Bedingungen durchzuführen:

1. Der bei der Glimmentladung bestehende Zusammenhang zwischen Strom, Spannung und Druck soll aufgehoben werden, damit die Ionenenergie unabhängig vom Druck geregelt werden kann.

2. Der Füllgasdruck soll so weit verringert werden, daß Rückdiffusion vermieden wird. Eine weitere Senkung des Füllgasdruckes ist nicht erwünscht, damit der Anteil der restlichen Gase (Sauerstoff, Wasser- und Öldampf) nicht unnötig groß wird.

3. Beim Betrieb in einer normalen Elektronenbeugungsapparatur darf die Entladung nicht im gesamten Gefäß brennen, da dessen Oberflächen nicht genügend sauber sind. Andernfalls verschmutzt das Gas und die Probenoberfläche überzieht sich mit einem schwarzen Belag (aus Kohlenstoff).

Um diese Forderungen zu erfüllen, wurde folgender Gedanke verwirklicht:

Aus einer Ionenquelle als Hilfsentladung, die sich innerhalb der Elektronenbeugungsanlage befindet, werden Ionen entnommen und durch eine Nachbeschleunigungsspannung auf die gewünschte Energie gebracht. Dadurch wird die Ionenenergie, wie unter 1. gefordert, getrennt vom Druck regelbar. Um die beiden anderen Bedingungen zu erfüllen, wurde als Hilfsentladung eine Pendelentladung im Magnetfeld nach dem PENNINGschen Prinzip verwendet, die im gewünschten Druckbereich mit kleiner Entladespannung und großem Strom brennt. Die Rückdiffusion wird durch die Verringerung des Druckes gemäß der zweiten Forderung vermieden. Da die Entladung auf das bevorzugte Gebiet zwischen den Elektroden beschränkt bleibt, und bei dem verringerten Druck gewöhnliche Glimmentladungen bei den verwendeten Spannungen und Gefäßabmessungen erlöschen, ist auch die dritte Forderung erfüllt.

Der Ablauf der Entladung entspricht der einer Glimmentladung bei relativ kleinem Druck und entsprechend vergrößertem Elektronenwege. Er wird dadurch erreicht, daß die Elektronen nur auf Umwegen (Pendel- und Spiralbahnen) auf die als Hohlzylinder ausgebildete Anode gelangen können. Der Versuch, aus einer seitlichen Bohrung der Anode Ionen

herauszuziehen, führte auch bei Ziehspannungen, die vergleichbar waren mit der Entladespannung, zu nur geringen Ionenströmen. Höhere Ströme, etwa $^1/_{10}$ des Entladestromes, wurden erhalten, wenn, wie in Fig. 1 gezeichnet, eine der Kathoden durchbohrt wurde. Durch die im Entladungsraum herrschenden Felder wurden die Ionen in Richtung auf die Kathoden beschleunigt. Sie treten durch die Öffnung bereits mit kinetischer Energie aus. Der hierdurch bedingte Ausfall an Nachlieferungselektronen wird von den verbleibenden Ionen durch eine geringfügige Erhöhung der Brennspannung wettgemacht.

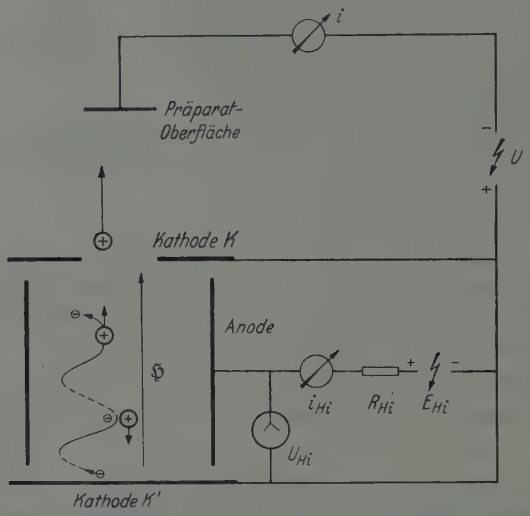



Fig. 1. Prinzip der Zerstäubungsanlage. $i$ Ionenstrom (+ Sekundärelektronen); $U$ Nachbeschleunigungsspannung; $U_{Hi}$ Entladespannung der Hilfsentladung; $i_{Hi}$ Entladestrom; $R_{Hi}$ Vorwiderstand; $E_{Hi}$ Spannungsquelle für die Hilfsentladung; $\mathfrak{H}$ axiales konstantes Magnetfeld, einige 100 Gß. Die in der unteren Hälfte der Entladungsstrecke gebildeten Ionen laufen nach unten und erzeugen dort Nachlieferungselektronen. Die nach oben laufenden können zum Teil durch die Öffnung der Kathode $K$ den Entladungsraum verlassen

## Aufbau

Fig. 2 zeigt den Aufbau. Der Entladungsraum ist umschlossen von einem Glaszylinder $G$ von 35 mm Außendurchmesser und 2,5 mm Wandstärke. In diesem wird als Anode $A$ ein Hohlzylinder von einer Schraube $S$ gehalten, die gleichzeitig als Zuführung der Anodenspannung dient. Oben und unten wird der Glaszylinder von den Kathoden $K$ und $K'$ aus V2A-Blech oder Aluminium abgeschlossen. Die elektrische Schaltung ist wie in Fig. 1 angegeben. Das Füllgas wird über ein Drosselventil durch eine Bohrung des Glaszylinders seitlich in die Entladungskammer oder einfach in die Apparatur geleitet.

Die eben beschriebene Entladungskammer $EK$ wird mit einer Schraube $S'$ zwischen den Polschuhen $P$ und $P'$ des Elektromagneten $M$ leicht herausnehmbar festgeklemmt, dessen Abmessungen durch die Größe der

Objektkammer der Apparatur bestimmt wurden. Die Wicklung $W$ besitzt etwa 1000 Windungen und wird mit 2 bis 3 Amp Gleichstrom betrieben. Einer der Polschuhe $P$ und die dazugehörige Kathode $K$ besitzen eine Bohrung $B$ von 8 mm.

Das System, das sich ganz in der Apparatur befindet, ist an einem Flansch $F$ befestigt, der am Objektraum der Elektronenbeugungsapparatur gegenüber dem Objektträger angeschraubt wird. Der Abstand der Entladungskammer von dem Präparat $Pr$ beträgt etwa 30 mm. Der

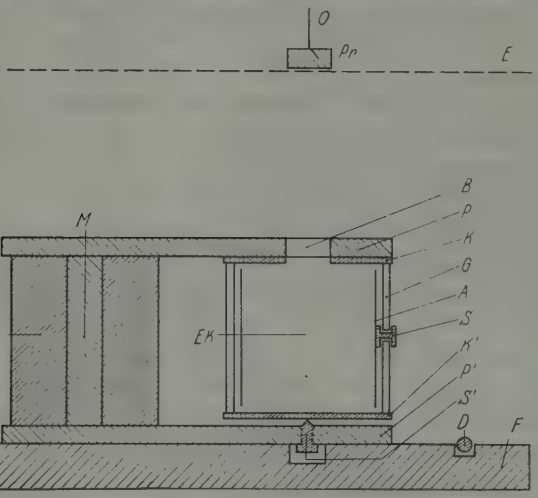



Fig. 2. Schematischer Aufbau der Ionenquelle. $O$ Objekthalter der Interferenzapparatur; $Pr$ Präparat, mit der Oberfläche nach unten; $E$ Elektronenstrahl der Interferenzapparatur; $Ek$ Entladungskammer der Hilfsentladung; $B$ Bohrung in Kathode $K$ und Polschuh $P$; $K$, $K'$ Kathoden; $G$ Glaszylinder; $A$ Anode; $S$ Schraube zum Halten der Anode; $M$ Elektromagnet mit Wicklung $W$; $P$, $P'$ Polschuhe; $S'$ Schraube zum Befestigen der Entladungskammer im Magneten; $D$ Vakuumdichtung; $F$ Flansch am Objektraum der Interferenzapparatur

Objekthalter $O$, der das Präparat trägt, ist so eingerichtet, daß bei Veränderung des Neigungswinkels die Drehachse in der Oberfläche liegt, damit das Präparat bei der Einstellung zum Elektronenstrahl im Ionenstrahl bleibt. Sie kann dann zur Zerstäubung in dieser Einstellung belassen werden.

## Versuche

Bei geöffneter Pumpe wird das Drosselventil in der Füllgaszuleitung so eingestellt, daß ohne Magnetfeld gerade keine Entladung mehr brennt. Nach Einschalten des Magnetfeldes zündet die Hilfsentladung. Der Entladungsstrom und damit der Ionenstrom kann am Vorwiderstand $R_{Hi}$ der Hilfsentladung eingestellt werden. Die Energie der auf das Präparat auftreffenden Ionen wird mit der Nachbeschleunigungsspannung geregelt.

Die Ionen treten als begrenztes Bündel aus. Andere Teile der Apparatur werden durch die Entladung nicht berührt. Im Druckbereich zwischen $10^{-2}$ und $10^{-3}$ Torr brennt die Hilfsentladung mit Stromstärken bis zu 5 mA und liefert einen Strom über das Präparat von bis zu 500 μA, also 1000 μA/cm². Die Brennspannung der Hilfsentladung liegt unterhalb 500 V; bei 100 μA Strom auf das Präparat beträgt sie 200 V. Die Energie der Ionen ist an der Blendenöffnung also noch gering und die Zerstäubung des Blenden- und Kathodenmaterials ist zu vernachlässigen. Experimentell läßt sich dieser Tatbestand am Interferenzbild prüfen, welches andernfalls neben den Interferenzen des Präparates die Debye-Scherrer-Ringe des Kathoden- und Blendenmaterials zeigen müßte. (Für den Fall, daß auch im Interferenzbild nicht erkennbare Spuren auf dem Präparat stören, können Blende und Kathoden aus dem Probenmaterial hergestellt werden.)

Nach Abstellen der Füllgaszufuhr und Entmagnetisieren der Polschuhe mit Wechselstrom ist die Elektronenbeugungsapparatur in wenigen Sekunden aufnahmebereit. Die Veränderung der Präparatoberfläche durch die Zerstäubung läßt sich daher bequem in beliebig kurzen Abständen an Hand des Interferenzbildes kontrollieren.

Es wurden Versuche an Kupfer-Einkristallen durchgeführt, die durch unvollkommene elektrolytische Politur oder langes Lagern an Luft keine Reflexe lieferten, sondern nur allgemeinen Untergrund zeigten. Bereits nach sehr kurzer Zerstäubungsdauer (30 sec mit $i = 500\,\mu A/0{,}5\ cm^2$, 1,5 kV Nachbeschleunigung) wurden brillante Einkristalldiagramme des Kupfers erhalten mit der für elektrolytische Politur charakteristischen Schwänzung der Reflexe. Desgleichen wurden elektrolytisch polierte Eiseneinkristalle untersucht. Über die hierbei erhaltenen Resultate wird im Zusammenhang mit der Oxydation von Eiseneinkristallflächen ausführlicher an anderer Stelle berichtet [3].

Die vorliegende Arbeit wurde als Teil einer Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Für die Anregung und Förderung der Arbeit bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Raether, zu großem Dank verpflichtet.

## Literatur

[1] Ehlers, H.: Z. Physik **136**, 379 (1953). — [2] Ehlers, H., u. H. Raether: Naturwiss. **39**, 487 (1952). — [3] Haase, O.: Z. Naturforsch. (im Erscheinen). Siehe auch Ladage, A.: Z. Physik (im Druck). — [4] Hopkins, H. G.: Trans. Faraday Soc. **31**, 1095 (1935). — [5] Kranert, W., u. H. Raether: Ann. Phys. **43**, 520 (1943). — [6] Kranert, W., K. H. Leise u. H. Raether: Z. Physik **122**, 248 (1944). — [7] Pashley, D. W.: Metal Ind. **1949**, 557. — [8] Raether, H.: Z. Naturforsch. **4a**, 582 (1949). — Ergebn. exakt. Naturw. **24** (1951). — [9] Wesemeyer, H., u. H. Raether: Naturwiss. **39**, 398 (1952).

Dipl.-Phys. O. Haase, Hamburg,
Institut für Angewandte Physik der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 147—152 (1955)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

# Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie

Von

Otto Hoffmann

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 1. September 1955)*

Die Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien, die durch anodische Oxydation von Aluminium hergestellt werden, wird für Elektronen unterhalb 16 keV Energie untersucht. Bei 16 keV Energie sind die Folien 95- bis 100%ig durchlässig, bei kleineren Energien nimmt die Durchlässigkeit allmählich ab. Aus den Durchlässigkeitsmessungen wird die Energie-Reichweite-Beziehung bestimmt. Man erhält in Aluminiumoxydfolien etwas größere Reichweiten, als sie in Kollodium- und Formvarfolien von anderen Autoren gemessen wurden.

## Einleitung

Aluminiumoxydfolien, die in einer Dicke von 500 bis 3000 Å durch anodische Oxydation von Aluminium herstellbar sind [*5*], zeichnen sich vor anderen Folien gleicher Dicke, etwa Kollodiumhäuten, durch ihre mechanische, thermische und chemische Widerstandsfähigkeit aus. Sie sind leicht herzustellen, vakuumdicht, und ihre Dicke ist durch die Oxydationsspannung bestimmt [*6*]. Daher lassen sie sich vorzugsweise als Abschlußfolien in Vakuumapparaturen und Zählrohren verwenden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Durchlässigkeit von Aluminiumoxydfolien für Elektronen mit einer Energie unterhalb 16 keV untersucht und die Energie-Reichweite-Beziehung ermittelt.

## Versuchsanordnung

Fig. 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Der von einer Glühkathode emittierte Elektronenstrahl wird durch ein elektrisches Linsensystem auf die Folie $F$ fokussiert, die auf den Folienträger $T$ geklebt ist. Die durchgehenden Elektronen werden im Auffänger $K$ aufgefangen, die nicht durchgehenden Elektronen bleiben im Folienträger $T$. Folienträger $T$ und Auffänger $K$ sind Faraday-Käfige, so daß das Meßergebnis durch Sekundärelektronen und Röntgenstrahlen nicht verfälscht wird. Der auf Folie und Folienträger bzw. auf den Auffänger treffende Strom $I_1$ bzw. $I_2$ wird mit Galvanometern der Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{-10}$ Amp/Skt. gemessen.

Die Durchlässigkeit $D$ wird definiert als

$$D = \frac{\text{durchgehender Strom}}{\text{auftreffender Strom}} = \frac{I_2}{m\,(I_1 + I_2)}.$$

$m$ ist ein Korrektionsfaktor, der die Streuung des Elektronenstrahles an der Eintrittsblende $B$ berücksichtigt; eine Messung ohne Folie ergab den Wert $m = 0{,}95$.

Alle Elektronen, die aus der Folie austreten, gelangen in den Auffänger bis auf diejenigen, die um mehr als 85° gegen die Einfallsrichtung abgelenkt werden.

Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen liefert ein Hochfrequenztransformator mit einfacher Gleichrichtung. Die Spannung kann absolut auf 2% genau gemessen werden, die Spannungsschwankungen betragen maximal $\pm 1\,\%$.

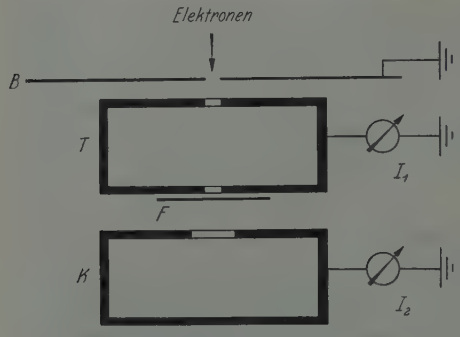



Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung. $B$ Blende; $T$ Folienträger; $F$ Folie; $K$ Auffängerkäfig; $I_1$ und $I_2$ Galvanometer

### Herstellung der Aluminiumoxydfolien

Die Folien werden durch anodische Oxydation von Aluminium in 3%iger Ammoniumzitrat-Lösung hergestellt in Anlehnung an ein Verfahren, das von STROHMAIER [5] angegeben wird.

Ein lochfreies Stück weiche 15 μ dicke Aluminiumfolie (zur Verfügung gestellt von der Rheinischen Blattmetall AG. Grevenbroich) wird geglättet, in verdünnter warmer Salpetersäure und destilliertem Wasser gesäubert, getrocknet und auf die Elektrolytoberfläche gelegt. Der Strom wird über einen Vorwiderstand mit einem dünnen Bronzeband, das die Folie leicht berührt, zugeführt; als Kathode dient ein Aluminiumstreifen. Die Spannung wird der gewünschten Foliendicke entsprechend eingestellt (nach WALKENHORST [6] ist die Dicke der Oxydfolie $4{,}7 \cdot 10^{-7}\ \frac{\text{g/cm}^2}{\text{Volt}}$ $(= 13{,}7\ \text{Å/Volt})$). Nach einigen Minuten ist die Oxydation beendet. Die auf diese Weise einseitig oxydierte Aluminiumfolie wird zwischen zwei zusammenschraubbare Ringscheiben aus Messing gespannt. Zur Ablösung des Aluminiums wird die Folie senkrecht in konzentrierte Salzsäure gehängt. Nach einigen Minuten bleibt die klare Oxydhaut zurück, fest eingespannt in den Messingrahmen. Die Oxydfolie wird durch mehrmaliges Eintauchen in destilliertem Wasser gesäubert und anschließend getrocknet.

Die untersuchten Folien wurden bei Spannungen zwischen 80 und 200 V oxydiert; dies entspricht nach WALKENHORST [6] einer Dicke von 0,038 mg/cm² (1095 Å) bis 0,094 mg/cm² (2740 Å). Die Messungen, die WALKENHORST mit einer Mikrowaage durchführte, werden in einer neueren Arbeit von HARRIS [1] bestätigt.

Zur Befestigung der Folie auf dem Folienträger wird dieser in die Vertiefung einer Metallplatte gelegt; der vorher mit Zaponlack bestrichene Folienträger ragt so weit über die Metallplatte hinaus, daß die Folie ihn leicht berührt und festklebt, wenn die Ringscheiben mit der eingespannten Folie auf die Metallplatte gelegt werden.

## Ergebnisse

Die Elektronendurchlässigkeit $D$ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie von vier Aluminiumoxydfolien ist in Fig. 2 aufgetragen (Mittelwerte aus je sechs Meßreihen, mittlerer Fehler maximal $\pm 1{,}2\%$ Durch-

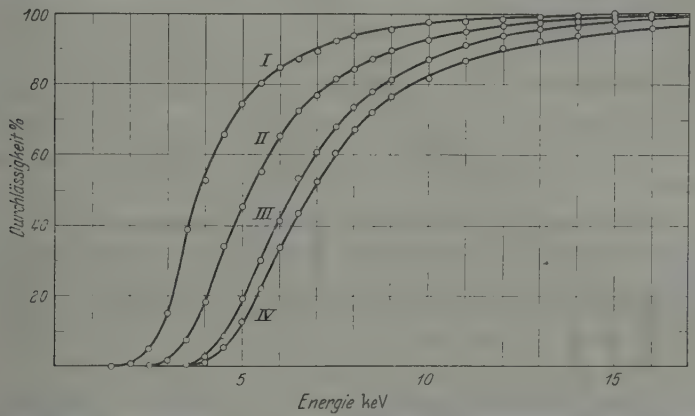



Fig. 2. Elektronendurchlässigkeit von mit Aluminium bedampften Aluminiumoxydfolien in Abhängigkeit von der Energie. Folie I: 0,040 mg/cm² (1095 Å $Al_2O_3$ + 80 Å Al). Folie II: 0,058 mg/cm² (1645 Å $Al_2O_3$ + 55 Å Al). Folie III: 0,076 mg/cm² (2190 Å $Al_2O_3$ + 55 Å Al). Folie IV: 0,095 mg/cm² (2740 Å $Al_2O_3$ + 55 Å Al)

lässigkeit). Zur Verhinderung elektrischer Aufladung beim Elektronenbeschuß mußten die Folien vor dem Aufkleben auf den Folienträger mit einer dünnen Aluminiumschicht bedampft werden; die Dicke der Aufdampfschicht betrug bei Folie I 80 Å, bei den drei anderen Folien 55 Å (errechnet aus der verdampften Aluminiummenge und kontrolliert durch Absorptionsmessungen).

Folien, die bei gleicher Spannung oxydiert und mit gleich dicker Aluminiumschicht bedampft wurden, hatten die gleiche Durchlässigkeit.

Dickere Folien konnten nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht hergestellt werden, dünnere Folien hielten die thermische Beanspruchung bei der Bedampfung nicht aus.

Einen Druckunterschied bis zu 40 Torr hielten die Folien bei gleichzeitigem Elektronenbeschuß bis zu 1 μA und bei einer freien Oberfläche bis zu 2 mm ⌀ über längere Zeit aus, ohne zu reißen. Ohne gleichzeitigen Elektronenbeschuß riß eine bei 160 V oxydierte Folie bei einer freien Oberfläche von 2 mm ⌀ erst oberhalb von 50 Torr, bei 0,5 mm ⌀ oberhalb von 400 Torr Druckbelastung.

Die Gasdurchlässigkeit der Folien war kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ Torr · Liter/sec.

### Verwendung der Folien als Zählrohrfenster

Die Durchlässigkeitsmessungen, deren Ergebnis in Fig. 2 angegeben ist, zeigen, daß Aluminiumoxydfolien der untersuchten Dicke für Elektronen mit einer Energie über 16 keV völlig durchlässig sind. Die Druckfestigkeit und die Gasundurchlässigkeit der Aluminiumoxydfolien erlauben ihre Verwendung als Fenster für Zählrohre mit niedrigem Gasdruck.

Mit einem solchen Fensterzähler können Elektronen geringer Energie gezählt werden. Für Elektronen mit mehr als 16 keV Energie wäre die Zahl der Impulse gleich der Zahl der auftreffenden Elektronen. Bei langsameren Elektronen läßt sich die Zahl der auftreffenden Elektronen aus der Impulszahl mit Hilfe der in Fig. 2 aufgetragenen Durchlässigkeitswerte berechnen.

Die Durchlässigkeitswerte bei einer Zählrohrmessung können von den mittels FARADAY-Käfig bestimmten Werten etwas abweichen, wenn Sekundärelektronen gleichzeitig mit dem sie auslösenden primären Elektron in das Zählrohr gelangen und daher mit diesem zusammen jeweils nur einen Impuls liefern.

Starke Abweichungen treten auf, sobald die Elektronen so energiearm sind, daß die Zahl der Röntgenquanten, die von nicht durchgehenden Elektronen ausgelöst werden und auf die das Zählrohr anspricht, vergleichbar mit der Zahl der durchgehenden Elektronen wird. Orientierende Versuche zeigten, daß in diesem Fall die von den auftreffenden Elektronen ausgelösten Röntgenquanten durchdringender als die sie auslösenden Elektronen selbst sind.

Tabelle 1.
*Praktische Grenzenergie in Abhängigkeit von der Dicke von Aluminiumoxydfolien*

| Foliendicke mg/cm² | Praktische Grenzenergie $E_p$ eV |
|---|---|
| 0,040 | 2650 |
| 0,058 | 3350 |
| 0,076 | 4150 |
| 0,095 | 4400 |

### Energie-Reichweite-Beziehung für langsame Elektronen

Der Energiewert, der durch Extrapolation des linearen Abfalls einer Durchlässigkeitskurve auf der Abszisse erhalten wird, kann in Analogie zur „praktischen Reichweite" $R_p$ als „praktische Grenzenergie" $E_p$, mit der die

Elektronen die Folie gerade noch durchdringen, bezeichnet werden. Die Werte für die praktische Grenzenergie $E_p$, die sich für die untersuchten Aluminiumoxydfolien aus Fig. 2 ergeben, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

In Fig. 3 sind diese Werte der praktischen Grenzenergie $E_p$ in Abhängigkeit von der Foliendicke (Reichweite $R$) aufgezeichnet. Außerdem sind die Werte für die praktische Grenzenergie $E_p$ eingetragen, die LANE und ZAFFARANO [3] erhielten. Diese untersuchten zur gleichen Zeit

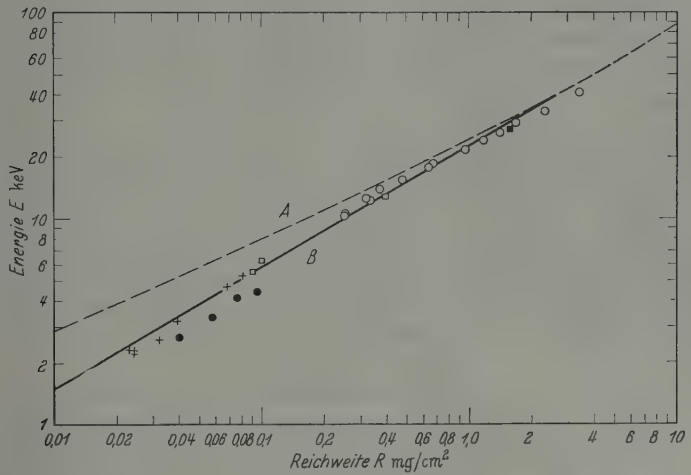



Fig. 3. Energie-Reichweite-Beziehung für langsame Elektronen. ● Praktische Grenzenergie $E_p$ in Aluminiumoxyd + Aluminium (HOFFMANN); ■ Praktische Grenzenergie $E_p$ in Aluminium (LANE und ZAFFARANO); □ Praktische Grenzenergie $E_p$ in Formvar + Aluminium (LANE und ZAFFARANO); + Praktische Grenzenergie $E_p$ in Kollodium + Aluminium (LANE und ZAFFARANO); ○ Praktische Reichweite $R_p$ in Aluminium (SCHONLAND). Kurve $A$: $R = 412 E^n$, $n = 1{,}265 - 0{,}0954 \ln E$ ($E$ in MeV, $R$ in mg/cm²) nach KATZ und PENFOLD. Kurve $B$: $E = 22{,}2 R^{0{,}6}$ ($E$ in keV, $R$ in mg/cm²) nach LANE und ZAFFARANO

mit ähnlicher Versuchsanordnung die Durchlässigkeit von mit Aluminium bedampften Kollodium- und Formvarfolien; ferner sind die Werte für die praktische Reichweite $R_p$, die SCHONLAND [4] in Aluminium bestimmte, eingezeichnet.

Die gestrichelt eingezeichnete Kurve $A$ gibt die Energie-Reichweite-Beziehung $R = 412 E^{1{,}265 - 0{,}0954 \ln E}$ ($E$ in MeV, $R$ in mg/cm²) wieder, die KATZ und PENFOLD [2] als beste Anpassung an die 1952 bekannten Werte für Energien unterhalb 2,5 MeV bestimmten. Da diese Beziehung sich hauptsächlich auf Werte bezieht, die oberhalb von 100 keV in Aluminium gemessen wurden, ist sie für die neueren Werte unterhalb von 10 keV keine geeignete Anpassung. Kurve $B$ stellt die Energie-Reichweite-Beziehung $E = 22{,}2 R^{0{,}6}$ ($E$ in keV, $R$ in mg/cm²) dar; diese Beziehung ermittelten LANE und ZAFFARANO [3] als beste Anpassung für ihre an mit Aluminium bedampften Kollodium- und Formvarfolien gemessen Werte.

Die in Aluminiumoxydfolien bestimmten $E_p$-Werte sind bis zu 20% kleiner, als es der von Lane und Zaffarano ermittelten Beziehung entsprechen würde. Diese Abweichungen sind größer als die Fehler, die durch die Unsicherheit in der Extrapolation auf die praktische Grenzenergie, Fehler in der Dickenbestimmung und Abweichungen in den Versuchsanordnungen zu erwarten sind. Vermutlich rühren sie von einer Abhängigkeit des Elektronenbremsvermögens von der Ordnungszahl der Bremssubstanz her. Wenn das Elektronenbremsvermögen mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, so sollte die Reichweite in Aluminiumoxyd wegen dessen höherer Ordnungszahl größer sein als in Kollodium und Formvar.

Herrn Professor Dr. O. Haxel danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse.

## Literatur

[1] Harris, L.: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 27 (1955). — [2] Katz, L., and A. S. Penfold: Rev. Mod. Phys. **24**, 28 (1952). — [3] Lane, R. O., and D. J. Zaffarano: Phys. Rev. **94**, 960 (1954). — [4] Schonland, B. F. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **108**, 187 (1925). — [5] Strohmaier, K.: Z. Naturforsch. **6a**, 508 (1951). — [6] Walkenhorst, W.: Naturwiss. **34**, 373 (1947).

Otto Hoffmann, Heidelberg,
II. Physikalisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 153–167 (1955)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

# Die Röntgen-$K$-Fluoreszenzausbeute des Neon, Argon, Krypton und Xenon

Von

Joachim Heintze

Mit 5 Figuren im Text

*(Eingegangen am 6. September 1955)*

Mit einem Proportionalzähler wurde die $K$-Fluoreszenzausbeute des Ne, Ar, Kr und Xe gemessen. Es ergaben sich folgende Werte: Ne: $w_K = 0{,}018 \pm 0{,}004$; Ar: $w_K = 0{,}129 \pm 0{,}01$; Kr: $w_K = 0{,}66 \pm 0{,}02$; Xe: $w_K = 0{,}88 \pm 0{,}03$. Zur Auswertung der Messungen wurde der Untergrund der Impulsspektren analysiert und die Korrektur für Absorption der Fluoreszenzstrahlung im Zählgas berechnet. Zur Kontrolle wurde der Zählgasdruck variiert. Die möglichen systematischen Fehler wurden untersucht und ihre Grenzen abgeschätzt. Sie sind in den angegebenen Fehlern enthalten.

## 1. Einleitung

Wenn ein Atom in der $K$-Schale ionisiert wird, kann das Loch in der $K$-Schale entweder unter Emission eines $K$-Quants oder durch einen strahlungslosen Übergang unter Emission eines Auger-Elektrons aufgefüllt werden. Die $K$-Fluoreszenzausbeute $w_K$ ist definiert als die relative Häufigkeit der Quantenemission, bezogen auf die Zahl aller Übergänge.

Es gibt eine große Zahl von Messungen der Fluoreszenzausbeuten, die jedoch recht verschiedene Werte ergeben haben. Broyles, Thomas und Haynes [5] haben 1953 die bis dahin gemessenen Werte zusammengestellt. Zum Beispiel findet man für Argon: $w_K = 0{,}06$; 0,07; 0,077; 0,123; 0,149.

Im folgenden werden Messungen mit Proportionalzählern beschrieben, die dazu beitragen sollen, diese Unsicherheiten zu beseitigen. Mit dieser Methode kann man die Fluoreszenzausbeute von Gasen messen, die sich als Zählgas verwenden lassen, also vor allem von Edelgasen. In der vorliegenden Arbeit wurde Ne, Ar, Kr und Xe untersucht. Die Methode arbeitet folgendermaßen: Es wird in ein Proportionalzählrohr eine monochromatische Röntgenstrahlung eingestrahlt, die die Atome des Zählgases in der $K$-Schale ionisieren kann. Man beobachtet dann im Impulsspektrum zwei Linien: Entweder wird die volle Energie der Primärquanten im Zählgas auf Photo- und Auger-Elektronen übertragen, oder ein um die Energie der $K$-Strahlung des Zählgases kleinerer

Betrag. Wir wollen die erste Linie Hauptlinie und die zweite Nebenlinie nennen*. In die Nebenlinie fällt ein Impuls, wenn ein $K$-Fluoreszenzquant emittiert wird und aus dem Zählrohr entweicht. Die Zahl $n_2$ der Impulse in der Nebenlinie ist also:

$$n_2 = w_K N_K f, \tag{1}$$

wenn $N_K$ die Zahl der in der $K$-Schale absorbierten Primärquanten und $f$ die Wahrscheinlichkeit für das Entweichen der Fluoreszenzstrahlung bedeutet. Da die Zahl $n_1 + n_2$ der Impulse beider Linien zusammen gleich der Zahl $N$ der im Zählgas absorbierten Quanten ist, gilt für die Zahl $N_K$ der durch Photoeffekt in der $K$-Schale absorbierten Quanten:

$$N_K = (n_1 + n_2) \frac{N_K}{N}. \tag{2}$$

Der Faktor $N_K/N$ kann aus dem $K$-Absorptionssprung des Edelgases und aus dem Verhältnis der Absorption der Primärstrahlung in dem zum Zählen erforderlichen $CO_2$- oder $CH_4$-Zusatz zur Absorption im Edelgas berechnet werden. Er liegt meist bei 0,8 bis 0,9. Für die Fluoreszenzausbeute erhält man aus Gl. (1) und (2) den Ausdruck

$$w_K = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{1}{f} \cdot \left(\frac{N}{N_K}\right). \tag{3}$$

Die Wahrscheinlichkeit $f$ für das Entweichen der Fluoreszenzstrahlung ist bei genügend kleinen Werten des Produktes Zählgasdruck · Zählrohrdurchmesser nahezu 1 und kann berechnet werden. Die Methode gestattet also, die Elementarprozesse direkt zu untersuchen und einwandfrei zu unterscheiden. Sie zeichnet sich weiter dadurch aus, daß ihre Genauigkeit von niedrigen Ordnungszahlen an bis in den Bereich, wo zuverlässige Messungen mit magnetischen Spektrometern vorliegen, ziemlich konstant ist, wie die hier beschriebenen Messungen zeigen. Dies ist von besonderem Interesse, weil alle übrigen Methoden bei leichten Elementen sehr unsicher werden. Bei Messungen an festen Stoffen entstehen außerdem grundsätzliche Schwierigkeiten [6], abgesehen von den Messungen mit magnetischen Spektrometern, die jedoch bisher nur oberhalb $Z = 47$ durchgeführt werden konnten und die an spezielle radioaktive Substanzen gebunden sind.

Will man die Genauigkeit der Proportionalzähler-Methode voll ausnutzen, muß man einige Punkte beachten. Wegen der Korrektur für die Absorption der Fluoreszenzstrahlung im Zählgas ist man bestrebt, mit möglichst kleinen Drucken $p$ und Zählrohrdurchmessern $d$ zu messen.

* Diese Bezeichnungen haben nichts mit den Intensitätsverhältnissen zu tun. Beim Kr und Xe ist die Hauptlinie im allgemeinen intensitätsschwächer als die Nebenlinie. Die Nebenlinie wird auch escape peak genannt.

Leider wird nun die Berechnung der Zahlen $n_1$ und $n_2$ aus dem gemessenen Impulsspektrum um so schwieriger, je kleiner $p \cdot d$ ist. Der Untergrund im Spektrum ist nämlich annähernd umgekehrt proportional zu $p \cdot d$ und muß bei der Berechnung von $n_1$ und $n_2$ berücksichtigt werden. Einmal muß man die spektrale Verteilung des Untergrundes kennen, um ihn richtig abziehen zu können; vor allem ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei kleinen Werten von $p \cdot d$ ein merklicher Teil der Photo- und AUGER-Elektronen gegen die Zählrohrwand läuft und daher im Untergrund verschwindet.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Untergrund durch Verwendung möglichst rein monochromatischer Primärstrahlung klein gehalten. Der dann noch verbleibende Rest wurde durch geeignete Kontrollmessungen analysiert, so daß der Wandeffekt bei nicht zu kleinen Werten von $p \cdot d$ berücksichtigt werden konnte. Der Faktor $f$ wurde berechnet. Jede Messung ergab dann mit einigen verhältnismäßig kleinen Korrekturen einen Wert für $w_K$, und durch Messungen bei verschiedenen Drucken konnte das Verfahren der Auswertung geprüft werden.

## 2. Messungen

Bei den Messungen am Argon wurden in das Zählrohr die Fe- oder Zn—$K_\alpha$-Linien eingestrahlt, beim Krypton Mo—$K_\alpha$ und beim Xenon Nd—$K_\alpha$. Diese Röntgenlinien wurden mit kritischen Absorbern aus dem Fluoreszenzlicht von dünnen mit weißem Röntgenlicht* bestrahlten Folien ausgefiltert. Bei der Messung am Neon wurde die durch 70 μ Al gefilterte Strahlung einer mit 3 kV betriebenen Röntgenröhre mit Al-Antikathode benutzt. Diese Strahlung war praktisch reine Al $K$-Strahlung.

Die monochromatische Primärstrahlung wurde durch ein Al-Fenster als nahezu paralleles Strahlenbündel in Zählrohre von 2,8 cm Innendurchmesser und 18 cm Länge radial in der Mitte eingestrahlt. Die Impulsspektren wurden mit einem Einkanal-Differentialdiskriminator ausgemessen. Ein fest eingestellter Diskriminator registrierte als Monitor oberhalb einer sehr kleinen Impulsgröße stets die Zahl aller Impulse, auf die dann die Zählrate bei den verschiedenen Stellungen des Kanals bezogen werden konnte. Die Zahl der Impulse im Impulsgrößenbereich einer Linie wurde mit einer Kanalbreite gemessen, die die ganze Linie überdeckte. Die Grenzen dieses Kanals wurden auf Grund des vorher gemessenen differentiellen Impulsspektrums festgelegt. Fig. 1 zeigt typische Impulsspektren. Die Nebenlinie konnte beim Kr und Xe in zwei Komponenten aufgelöst werden, die dem Entweichen der $K_\alpha$- bzw. $K_\beta$-Strahlung entsprachen.

* Bei den Messungen am Ar und Kr betrug die Röhrenspannung 50 kV, bei der Messung am Xe 65 kV.

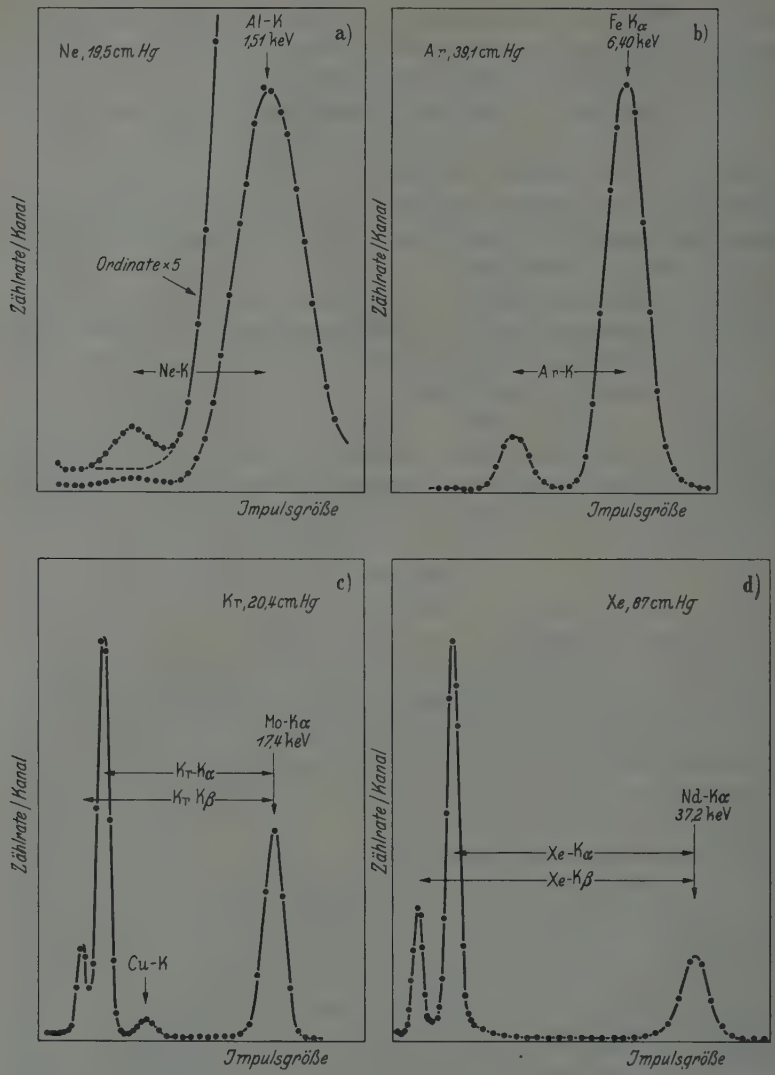



Fig. 1 a—d. Typische Impulsspektren. Bei der Messung am Kr wurde ein Zählrohr mit Cu-Wandung verwendet, daher trat die Cu-Fluoreszenzstrahlung auf

### 3. Berechnung der Wahrscheinlichkeit $f$ für das Entweichen der Fluoreszenzstrahlung

Bei der Berechnung der in Gl. (1) eingeführten Wahrscheinlichkeit $f$ bestehen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, da Röntgenstrahlen streng exponentiell absorbiert werden, und da die Streuung für diese Berechnung gegen die Absorption vernachlässigt werden kann. Die

Rechnung wird dadurch vereinfacht, daß wir das Zählrohr als unendlich langen Zylinder betrachten können. Der Raumwinkel, unter dem die Enden von der Mitte aus gesehen erscheinen, ist $\Omega/4\pi = 6 \cdot 10^{-3}$.

Zunächst wollen wir die Wahrscheinlichkeit $f_\varrho(\tau_F d)$ ausrechnen, daß Röntgenquanten, die im Abstand $\varrho\, d/2$ von der Zählrohrachse isotrop emittiert werden und im Zählgas mit dem Absorptionskoeffizienten $\tau_F$ absorbiert werden, aus einem langen Zählrohr vom Durchmesser $d$ herauskommen. Dazu führen wir im Entstehungspunkt $P$ der Röntgenquanten ein sphärisches Koordinatensystem $\{x, \vartheta, \varphi\}$ gemäß Fig. 2 ein. Röntgenquanten, die den Zählrohrmantel im Punkte $Q$ durchsetzen, haben im Zählrohr die Strecke $x(\vartheta, \varphi)$ zurückzulegen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Röntgenquant in dieser Richtung entweicht, ist also

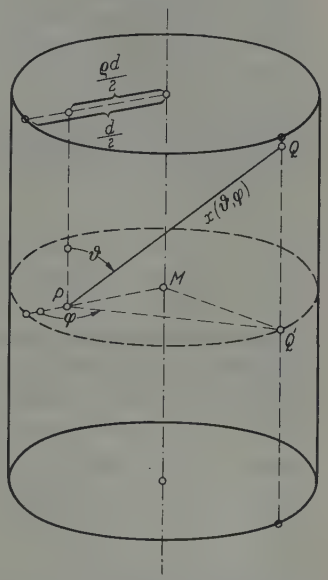


Fig. 2.
Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit $f$

$$\frac{d f_\varrho(\tau_F d)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} e^{-\tau_F x(\vartheta, \varphi)}.$$

Mit Hilfe der Dreiecke $MPQ'$ und $PQ'Q$ berechnet man

$$x(\vartheta, \varphi) = \frac{d}{2} \cdot \frac{+\sqrt{1 - \varrho^2 \sin^2\varphi} - \varrho\cos\varphi}{\sin\vartheta}.$$

Daraus folgt:

$$f_\varrho(\tau_F d) = \frac{1}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-\tau_F x} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} F(k)\, d\varphi. \qquad (4)$$

Dabei bedeutet

$$F(k) = \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{k}{\sin\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$k = \frac{\tau_F d}{2}\left(+\sqrt{1 - \varrho^2 \sin^2\varphi} - \varrho\cos\varphi\right).$$

$F(k)$ wurde für verschiedene Werte von $k$ durch graphische Integration berechnet. Da $k \leq \tau_F d$ und bei den hier beschriebenen Messungen $\tau_F d \lesssim 0{,}6$ ist, genügt es, $F(k)$ bis $k \approx 0{,}6$ zu kennen. In diesem Bereich läßt sich $F(k)$ gut annähern durch das Polynom:

$$F_0(k) = 1 - 1{,}45\, k + 0{,}93\, k^2,$$

wie Tabelle 1 zeigt. Mit $F_0(k)$ läßt sich die Integration (4) über $\varphi$ durchführen:

$$f_\varrho(\tau_F d) = 1 - 0{,}462 E(\varrho^2)\, \tau_F d + 0{,}233\, (\tau_F d)^2. \qquad (5)$$

$E(\varrho^2)$ ist das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung.

*Tabelle 1*

| $k$ | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,5 | 0,6 | 0,76 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F(k)$ | 0,985 | 0,972 | 0,928 | 0,864 | 0,804 | 0,747 | 0,507 | 0,444 | 0,365 |
| $F_0(k)$ | 0,985 | 0,971 | 0,927 | 0,864 | 0,804 | 0,747 | 0,507 | 0,465 | 0,428 |

Den Ausdruck (5) müssen wir mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein Fluoreszenzquant im Abstand $\varrho d/2$ von der Zählrohrachse emittiert wird, multiplizieren und über $\varrho$ integrieren. Diese Wahrscheinlichkeit hängt vom Absorptionskoeffizienten $\tau_P$ der Primärstrahlung im Zählgas ab und ist bei radialer Einstrahlung in das Zählrohr:

$$W_{\tau_P}(\varrho) = \frac{\tau_P d \,\mathfrak{Cof}\left(\frac{\tau_P d}{2}\varrho\right)}{2\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{\tau_P d}{2}\right)}. \tag{6}$$

Nach Entwickeln der Hyperbelfunktionen und gliedweiser Integration erhält man aus (5) und (6) die gesuchte Wahrscheinlichkeit für das Entweichen der Fluoreszenzstrahlung:

$$\left.\begin{aligned} f_{\tau_P}(\tau_F d) &= 1 - 0{,}654\,\tau_F d\,\frac{1+3{,}77\cdot10^{-2}(\tau_P d)^2+4{,}52\cdot10^{-4}(\tau_P d)^4+\cdots}{1+4{,}17\cdot10^{-2}(\tau_P d)^2+5{,}21\cdot10^{-4}(\tau_P d)^4+\cdots} + \\ &\quad + 0{,}233\,(\tau_F d)^2 \\ &= 1 - 0{,}654\,(1 - 4\cdot10^{-3}(\tau_P d)^2 - \cdots)\,\tau_F d + 0{,}233\,(\tau_F d)^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Abhängigkeit von $\tau_P$ brauchte nur bei der Messung am Ne berücksichtigt zu werden.

### 4. Analyse des Untergrundes

Zur genauen Auswertung der differentiellen Impulsspektren war eine Analyse des Untergrundes notwendig. Sie konnte auf Grund der im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt werden. Der Untergrund bestand aus drei Anteilen:

1. Sekundärelektronen des gestreuten weißen Röntgenlichtes;

2. Sekundärelektronen der monochromatischen Primärstrahlung, die aus der Wand ins Zählvolumen laufen;

3. Sekundärelektronen der monochromatischen Primärstrahlung, die aus dem Zählvolumen gegen die Wand laufen.

Der Nulleffekt trug nicht merklich zum Untergrund bei. COMPTON-Elektronen erreichten nur beim Xe eine Energie (5 keV), die in den Bereich der zu untersuchenden Linien fiel und ergaben hier nur einen kleinen Beitrag zur Zählrate, der durch Rechnung abgeschätzt werden konnte.

Das Spektrum der Sekundärelektronen des Streulichtes bei den Messungen am Ar, Kr und Xe war leicht zu messen. Man hatte dazu nur die Folie, in der die monochromatische Primärstrahlung als Fluoreszenzlicht erzeugt wurde, durch ein Al-Blech zu ersetzen. Das Impulsspektrum der Streustrahlung konnte an dem gemessenen Untergrund oberhalb des Maximums, das der vollen Primärenergie entsprach, angepaßt werden, weil die anderen Anteile des Untergrundes dort verschwanden*.

Die Zahl der aus der Zählrohrwand austretenden Sekundärelektronen kann man messen, wenn man das Zählrohr mit einem Zählgas füllt, das selbst keine Quanten absorbiert. Dies läßt sich näherungsweise durch eine Methanfüllung bei niedrigem Druck erreichen. Durch ein ähnliches Experiment läßt sich aber auch die Zahl der bei der Messung der Fluoreszenzausbeute aus dem Zählgas herauslaufenden Sekundärelektronen ermitteln, solange die Reichweite dieser Sekundärelektronen klein gegen den Zählrohrdurchmesser ist. Dann ist nämlich die Zahl der aus der Gasfüllung herauslaufenden Elektronen genau gleich der Zahl der Elektronen, die aus der Wand eines Zählrohrs austreten würden, dessen Wandmaterial die gleiche Ordnungszahl wie das Zählgas hat.

Da sich Zählrohre mit einer solchen Wandung nicht realisieren lassen, wurden die Messungen an Zählern mit Al-, Cu- und Sn-Wandung durchgeführt. Natürlich hing die Energie der Sekundärelektronen von der Energie der eingestrahlten Quanten und von dem Wandmaterial ab. Um hier übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wurden die Quantenenergien so ausgewählt, daß entweder die Photoelektronen wesentlich energiereicher waren als die AUGER-Elektronen oder umgekehrt, oder daß beide Sekundärelektronen gleiche Energie erhielten. Dann waren bei jeder Messung Elektronen einer bestimmten Anfangsenergie für den größten Teil des gemessenen Effekts verantwortlich, und die kleinen Beiträge der übrigen Sekundärelektronen konnten durch Korrekturen berücksichtigt werden. Die Zahl der das Zählrohr durchsetzenden Quanten wurde jeweils mit einem mit Kr gefüllten Zählrohr bestimmt. Die zur Auswertung erforderlichen Röntgen-Absorptionskoeffizienten wurden teils einer Zusammenstellung experimenteller Werte [*1*] entnommen, teils mit Hilfe der VIKTOREENschen Tabellen [*21*] berechnet.

Fig. 3 zeigt die Ergebnisse. Als Abszisse ist die Anfangsenergie $E$ der Sekundärelektronen aufgetragen, als Ordinate das Verhältnis der

* Da ein beträchtlicher Teil des Streuuntergrundes durch Sekundärelektronen aus der Zählrohrwand hervorgerufen wurde, war der Streuuntergrund druckabhängig. Außerdem war er bei den einzelnen Messungen verschieden, da die Ausblendung des Strahls und die Abschirmung des Zählrohrs nicht immer dieselbe war. Bei den Messungen der Anteile 2. und 3. des Untergrundes war jedoch der Anteil des Streuuntergrundes klein.

Zahl der pro $cm^2$ aus der Materialschicht austretenden Sekundärelektronen zur Zahl der pro mg mit der Energie $E$ gebildeten, oder mit anderen Worten die effektive Schichtdicke, in der ebensoviele Sekundärelektronen entstehen, wie aus der Oberfläche austreten. Überraschenderweise ist innerhalb der Meßfehler die effektive Schichtdicke unabhängig von der Ordnungszahl und etwa gleich dem 0,2fachen der praktischen Reichweite von Elektronen in leichten Substanzen [13]*. Ein Einfluß der bei Photo- und AUGER-Elektronen verschiedenen Winkelverteilungen war nicht zu bemerken.

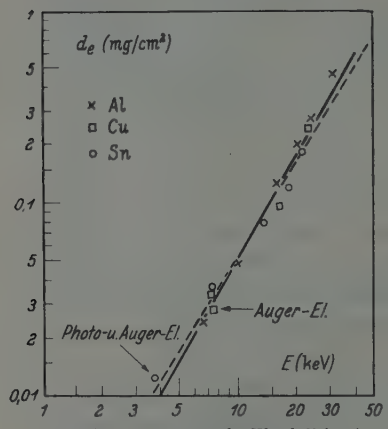



Fig. 3. Zur Berechnung der Wandeffekte ist die effektive Schichtdicke $d_e$ als Funktion der Elektronenenergie für verschiedene Wandmaterialien aufgetragen. Die nicht besonders gekennzeichneten Punkte beziehen sich auf Photoelektronen. Die ausgezogene Kurve ist durch die Meßpunkte gelegt, die gestrichelte ist das 0,2fache der praktischen Reichweite in leichten Substanzen

Das Impulsspektrum der aus der Wand austretenden Elektronen wurde für Photoelektronen von 6,6, 16 und 31 keV Energie mit einem Al-Zähler gemessen, der mit 45 cm Hg Methan gefüllt war, so daß die Elektronen nicht durch den Zähler hindurchlaufen konnten. Die Spektren konnten näherungsweise durch eine konstante Verteilung von 0 bis zur Anfangsenergie der Elektronen dargestellt werden, wie das Beispiel in Fig. 4 zeigt. Die Impulsverteilung der Elektronen, die aus dem Gas gegen die Wand laufen, muß spiegelbildlich zu der Impulsverteilung der aus der Wand austretenden Elektronen sein.

Mit Hilfe von Röntgenabsorptionsdaten, der ausgezogenen Kurve in Fig. 3 und der gestrichelten in Fig. 4 konnten also auch die Anteile 2. und 3. des Untergrundes quantitativ für jede Messung der Fluoreszenzausbeute rekonstruiert werden. Fig. 5 zeigt dies am Beispiel der Messung mit Ar bei 8,8 cm Druck. Die Übereinstimmung des berechneten Untergrundes mit dem außerhalb der Linien gemessenen ist recht gut. Es ist daher anzunehmen, daß der im Impulsgrößenbereich der Linien berechnete Untergrund dem tatsächlichen entspricht. Die Rekonstruktion des Untergrundes ist natürlich nur mit begrenzter Genauigkeit möglich. Sie leistet aber sehr wertvolle Dienste bei der Auswertung der Spektren und erlaubt insbesondere, die durch den Untergrund etwa verursachten systematischen Fehler abzuschätzen (Abschn. 6).

Die Fluoreszenzstrahlung der Zählrohrwandung, die z. B. in Fig. 5 zu sehen ist, stört nicht, wenn man die Primärstrahlung nicht gerade

* Dieses Verhalten wird in einer späteren Arbeit über absolute $\beta$-Zählung an sättigungsdicken Schichten diskutiert werden.

so unglücklich auswählt, daß die Wandfluoreszenz in den Bereich der zu untersuchenden Linien fällt.

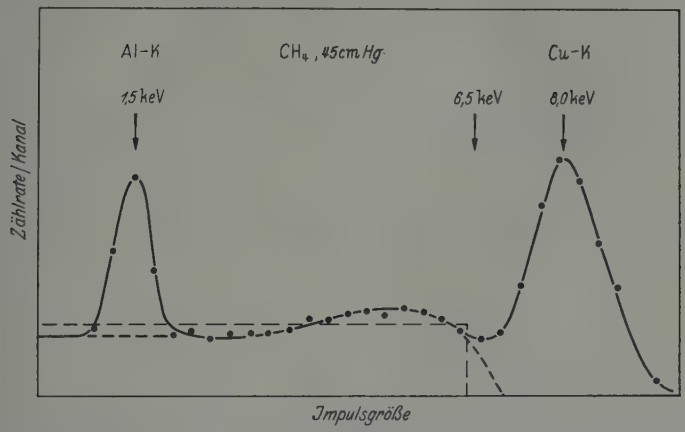



Fig. 4. Impulsverteilung der aus der Wand austretenden Photoelektronen. Die beiden Linien entsprechen der im Gas absorbierten Primärstrahlung (CuK) und der Fluoreszenzstrahlung der Al-Wand

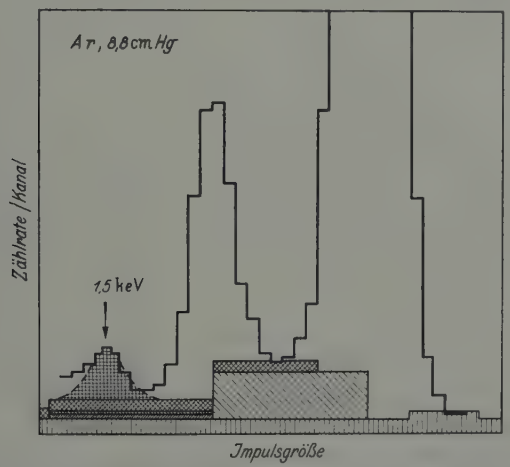



Fig. 5. Beispiel für die Zusammensetzung des Untergrundes (schematisch). Untergrund durch Streustrahlung; Impulse, bei denen eines der Sekundärelektronen der Hauptlinie gegen die Wand gelaufen ist; Impulse der Nebenlinie, bei denen das Photoelektron gegen die Wand gelaufen ist; Impulse von Sekundärelektronen aus der Zählrohrwand; Fluoreszenzstrahlung der Al-Wandung

## 5. Meßergebnisse

Die aus den in Abschn. 2 beschriebenen Messungen nach Gl. (3) folgenden Werte für $w_K$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Außerdem sind die wichtigsten Angaben über die jeweiligen Versuchsbedingungen und die bei der Auswertung benutzten Korrekturen aufgeführt.

*Tabelle 2*

| | Primärstrahlung | Zählrohrfüllung | $U_1$ | $W_1$ | $n_1$ | $U_2$ | $W_2$ | $n_2$ | $\frac{n_2}{n_1+n_2}$ | $\tau_F d$ | $f$ | $\frac{N}{N_K}$ | $w_K$ | $w_K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ne | Al $K$ | 19,5 cm Ne + 4,1 cm $CH_4$ | 50 | — | 3080 | 35 | — | 35 | 0,011 ± 20 % | 0,64 | 0,68 ± 3,3 % | 1,10 ± 0,4 % | 0,018 | 0,018 ± 0,004 |
| Ar | Zn $K_\alpha$ | 7,5 cm Ar + 0,5 cm $CO_2$ | 174 | 290 | 2456 | 280 | 23 | 303 | 0,110 ± 19 % | 0,086 | 0,947 ± 0,6 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,129 | 0,129 ± 0,01 |
| | Fe $K_\alpha$ | 7,5 cm Ar + 0,5 cm $CO_2$ | 290 | 153 | 2283 | 190 | 11 | 294 | 0,114 ± 13 % | 0,086 | 0,947 ± 0,6 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,134 | |
| | Fe $K_\alpha$ | 8,8 cm Ar + 0,5 cm $CO_2$ | 132 | 160 | 2542 | 120 | 10 | 311 | 0,109 ± 8 % | 0,101 | 0,938 ± 0,7 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,130 | |
| | Fe $K_\alpha$ | 26,4 cm Ar + 1,3 cm $CO_2$ | 150 | 51 | 2532 | 79 | 3 | 254 | 0,091 ± 6 % | 0,302 | 0,824 ± 1,8 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,123 | |
| | Fe $K_\alpha$ | 39,1 cm Ar + 2,0 cm $CO_2$ | 90 | 37 | 2623 | 46 | 2 | 250 | 0,087 ± 4 % | 0,448 | 0,755 ± 2,6 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,129 | |
| | Fe $K_\alpha$ | 52,2 cm Ar + 2,8 cm $CO_2$ | 184 | 25 | 2411 | 48 | 1 | 211 | 0,080 ± 5 % | 0,597 | 0,694 ± 3,2 % | 1,115 ± 0,6 % | 0,128 | |
| Kr | Mo $K_\alpha$ | 11,3 cm Kr + 0,6 cm $CO_2$ | 50 | 160 | 1172 | 182 | 20 | 1507 | 0,562 ± 3 % | 0,040 | 0,974 ± 0,5 % | 1,174 ± 1 % | 0,676 | 0,66 ± 0,02 |
| | Mo $K_\alpha$ | 20,4 cm Kr + 1,1 cm $CO_2$ | 55 | 88 | 1268 | 84 | 10 | 1496 | 0,541 ± 1,7 % | 0,073 | 0,954 ± 0,8 % | 1,174 ± 1 % | 0,665 | |
| | Mo $K_\alpha$ | 37,1 cm Kr + 2,0 cm $CO_2$ | 38 | 50 | 1386 | 56 | 6 | 1462 | 0,513 ± 1 % | 0,132 | 0,918 ± 1 % | 1,174 ± 1 % | 0,656 | |
| | Mo $K_\alpha$ | 68,9 cm Kr + 3,7 cm $CO_2$ | 50 | 30 | 1470 | 36 | — | 1354 | 0,479 ± 1 % | 0,245 | 0,855 ± 1,6 % | 1,174 ± 1 % | 0,660 | |
| Xe | Nd $K_\alpha$ | 67,6 cm Xe + 3,5 cm $CO_2$ | 17 | 50 | 920 | 250 | — | 1910 | 0,674 ± 2,5 % | 0,114 | 0,930 ± 1 % | 1,22 ± 1 % | 0,883 | 0,88 ± 0,03 |

$U_1$ ist der Untergrund, der von der mit großer Kanalbreite im Bereich der Hauptlinie direkt gemessenen Zählrate $n_1'$ abgezogen wurde. $W_1$ ist die zugehörige Zahl der Elektronen, die aus dem Zählgas gegen die Wand liefen. Sie wurde zur Differenz $n_1' - U_1$ addiert, um die Zahl $n_1$ der Impulse, bei denen die volle Energie der Primärquanten auf Sekundärelektronen im Zählgas übertragen wurde, zu berechnen. $U_2$, $W_2$ und $n_2$ sind die entsprechenden Größen für die Nebenlinie. Die Zahlen in Tabelle 2 sind Relativwerte in willkürlichen Einheiten.

Die Wahrscheinlichkeit $f$ für das Entweichen der Fluoreszenzstrahlung hängt nach Gl. (7) von den Absorptionskoeffizienten $\tau_F$ und $\tau_P$ des Zählgases für die Fluoreszenz- und Primärstrahlung ab. Diese Größen sind für Argon von WOERNLE [24] gemessen. Für die anderen Gase wurden sie nach der Formel

$$\frac{\tau}{\varrho} = C\lambda^3 - D\lambda^4$$

mit den von VICTOREEN [21] angegebenen Konstanten $C(Z)$ und $D(Z)$ berechnet. Die Angaben von VICTOREEN beziehen sich allerdings auf Wellenlängen unterhalb der $K$-Kante. Daher mußten die Werte für $\tau_F$ durch

den $K$-Absorptionssprung dividiert werden. Da die auf diese Weise berechneten Werte bei leichten Elementen bis in die Nachbarschaft von Kr etwa 10% unter den gemessenen lagen, wurde beim Ne und Kr das berechnete $\tau_F/\varrho$ noch um 10% vergrößert. Die mit dem Zählrohrdurchmesser $d = 2{,}8$ cm multiplizierten Werte von $\tau_F$ in Tabelle 2 sind den relativen Intensitäten der $K_\alpha$- und $K_\beta$-Linien entsprechende Mittelwerte der Absorptionskoeffizienten für die $K_\alpha$- bzw. $K_\beta$-Fluoreszenzstrahlung. Auch die schwache Absorption im $CO_2$- bzw. $CH_4$-Zusatz ist bei diesen Werten berücksichtigt.

Der Faktor $N/N_K$ zur Berücksichtigung der Absorption der Primärstrahlung in der $L$-Schale des Edelgases und im Molekülgas wurde berechnet.

$$\frac{N}{N_K} = \frac{\delta_K}{\delta_K - 1}\left(1 - \frac{\sigma}{\tau_P} + \frac{\tau'_P}{\tau_P}\right) \qquad \begin{matrix} \sigma \ll \tau_P \\ \tau'_P \ll \tau_P . \end{matrix}$$

$\sigma$ ist der Streukoeffizient des Zählgases und $\tau'_P$ ist der Absorptionskoeffizient des Molekülgases für die Primärstrahlung. Der Sprungfaktor $\delta_K$ wurde für Argon der Messung von Woernle [24] und für die anderen Gase der von Rindfleisch [17] angegebenen Kurve entnommen (Ne: $\delta_K = 15$; Ar: $\delta_K = 10$; Kr: $\delta_K = 6{,}9$; Xe: $\delta_K = 5{,}4$).

### 6. Diskussion der Fehler

Wie Tabelle 2 zeigt, stimmen für Ar und Kr die bei verschiedenen Drucken gemessenen Werte für $w_K$ gut überein. Danach ist es sehr wahrscheinlich, daß wir bei der Auswertung keine wesentlichen systematischen Fehler gemacht haben. Wir wollen nun versuchen, ohne Berücksichtigung dieser Tatsache die Genauigkeit der Faktoren $n_2/n_1 + n_2$, $f$ und $N/N_K$ in Tabelle 2 einschließlich etwaiger systematischer Fehler abzuschätzen.

Die durch die Zählung selbst bedingten Fehler sind sicher klein. Als Fehlergrenze für $n'_1$ und $n'_2$, die direkt gemessenen Zählraten, wurde 1% eingesetzt. Die Korrekturen für Untergrund und Wandeffekt sind nach dem in Abschn. 4 Gesagten nicht sehr genau; bei der Berechnung des Fehlers von $n_2/(n_1 + n_2)$ wurde eine Genauigkeit von $\pm 20\%$ für $U$ und $W$ angenommen. Der Fehler von $f$ kommt praktisch nur durch die Unsicherheit im Absorptionskoeffizienten $\tau_F$ zustande. Hier wurde eine Fehlergrenze von $\pm 10\%$ angenommen. Auch $N/N_K$ hängt praktisch nur von einer Größe, nämlich vom Sprungfaktor $\delta_K$ ab. Die in Tabelle 2 angegebenen Fehler von $N/N_K$ entsprechen einem Fehler von 5% für $\delta_K$. Der Einfluß derartiger systematischer Fehler auf $w_K$ wäre jedoch sehr gering, da die Korrekturen — abgesehen von der für den Untergrund $U_2$ bei der Ne-Messung und bei der ersten Ar-Messung relativ klein sind.

Die in der letzten Spalte von Tabelle 2 angeführten endgültigen Ergebnisse sind einfache Mittelwerte. Ihre Fehler sind nach den Fehlern von $n_2/(n_1+n_2)$, $f$ und $N/N_K$ abgeschätzt. Sie enthalten also auch die oben abgeschätzten Grenzen für systematische Fehler. Es sollte daher sehr unwahrscheinlich sein, daß die wirklichen Werte für die Fluoreszenzausbeuten außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen, zumal die gute Übereinstimmung der bei verschiedenen Drucken ausgeführten Messungen anzeigt, daß die wirklichen Fehler kleiner sind.

### 7. Vergleich mit anderen Angaben über die Fluoreszenzausbeute

In Tabelle 3 sind die bisher für Ne, Ar, Kr und Xe gemessenen Fluoreszenzausbeuten zusammengestellt. Außerdem sind theoretische und auf neueren empirischen Kurven abgelesene Werte angegeben.

Die mit der Nebelkammer gemessenen Fluoreszenzausbeuten liegen mit Ausnahme der Werte von LOCHER im allgemeinen unter den mit anderen Methoden gemessenen Werten (vgl. [5], [6], [7]) insbesondere auch beträchtlich unter den in dieser Arbeit gefundenen. Die Ursache hierfür muß wohl die Schwierigkeit bei der Klassifizierung der Spuren in der Nebelkammer sein. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß MARTIN und Mitarbeiter nur einen Teil ihrer Aufnahmen eindeutig auswerten konnten, z.B. beim Xenon nur 25%.

Auffällig ist allerdings, daß zwei Proportionalzählermessungen am Argon ebenfalls niedrige Werte ergeben haben. Bei diesen Messungen war jedoch die Absorption der Fluoreszenzstrahlung im Zählgas wesentlich stärker als bei den hier beschriebenen Versuchen. INSCH arbeitete mit $\tau_F d = 3{,}2$. Da die Messung nur am Rande einer Arbeit über die Eichung von Proportionalzählern erwähnt ist, finden sich leider keine näheren Angaben über die Korrektur für Absorption der Fluoreszenzstrahlung. BERTOLINI, BISI und ZAPPA haben mit $\tau_F d = 0{,}95 \ldots 3{,}1$ gemessen und angenommen, daß in diesem Bereich die Korrektur auf Absorption noch durch lineare Extrapolation vorgenommen werden kann. Nach den Rechnungen in Abschn. 3 wäre das jedoch nur für $\tau_F d \lesssim 0{,}3$ möglich. Die von BERTOLINI u. a. für $n_2/(n_1+n_2)$ gemessenen Werte streuen ziemlich stark und stimmen durchaus mit dem überein, was man nach der vorliegenden Arbeit für $\tau_F d = 1 \ldots 3$ erwarten würde. Es ist daher anzunehmen, daß bei diesen beiden Messungen die Absorption der Fluoreszenzstrahlung im Zählgas unterschätzt wurde.

Die übrigen Messungen mit Proportionalzählern stimmen wesentlich besser mit den hier vorliegenden überein. Über die Arbeiten von KAHN und HANNA sind mir leider keine Einzelheiten bekannt. WEST und ROTHWELL haben bei sehr niedrigen Drucken gearbeitet ($\tau_F d = 0{,}02 \ldots 0{,}09$) und den Wandeffekt der Sekundärelektronen durch ein Magnetfeld

*Tabelle 3*

| | Ne | Ar | Kr | Xe | |
|---|---|---|---|---|---|
| Auger 1926 [2] . . . . | | 0,07 | 0,51 | 0,70 | Nebelkammer |
| Locher 1932 [14] . . . | 0,082 | 0,149 | | | Nebelkammer |
| Martin und Mitarb. 1935/37 [15], [16] . . | | 0,077 | 0,53 | 0,78 | Nebelkammer |
| Crone 1936 [8] . . . . | 0,0081 | | | | direkte Messung |
| Dexter und Beeman 1951 [9] . . . . . | | 0,123 | | | Breite der Absorptionslinie |
| Insch 1950 [11] . . . . | | 0,06 | | | Proportionalzähler |
| West und Rothwell 1950 [23] . . . . . | | | 0,67 | 0,81 | Proportionalzähler |
| Kahn 1951 [12] . . . . | | | 0,70 ± 0,03 | 0,85 ± 0,05 | Proportionalzähler |
| Bertolini, Bisi und Zappa 1953 [4] . . . | | 0,085 ± 0,002 | | | Proportionalzähler |
| Hanna 1953 [10] . . . | | 0,11 ± 0,01 | | | Proportionalzähler |
| Eigene Messung . . . . | 0,018 ± 0,004 | 0,129 ± 0,01 | 0,66 ± 0,02 | 0,88 ± 0,03 | Proportionalzähler |
| Broyles, Thomas und Haynes 1953 [5] . . | | 0,12 | 0,65 | 0,86 | Werte von empirischen Kurven |
| Bergström 1955 [3] . . | | 0,12 | 0,62 | 0,86 | Werte von empirischen Kurven |
| Burhop 1955 [7] . . . | 0,0080 ± 0,0018 | 0,096 ± 0,015 | 0,628 ± 0,02 | 0,871 ± 0,007 | Werte nach Gl. (9) |
| Rubenstein und Snyder 1955 [19], [20] | | 0,13 | 0,67 | | theoretische Werte |

von 3000 bis 7000 G ausgeschaltet. Der Kryptonwert 0,67 stimmt gut mit dem hier gefundenen überein. Dies ist besonders wegen der sehr verschiedenen Versuchsbedingungen befriedigend. Der Xenon-Wert von 0,81 ist nach Angaben von West und Rothwell wegen des hohen Untergrundes des als Primärstrahlenquelle benutzten $K$-Strahlers sehr unsicher.

Die beiden beim Neon bisher vorliegenden Werte dürften wesentlich unsicherer sein, als der hier angegebene, da die zum Teil oben erwähnten Schwierigkeiten der Nebelkammermethode und die bekannten Schwierigkeiten der direkten Messung bei den leichten Elementen besonders groß sind.

Die Fluoreszenzausbeute sollte eine stetige Funktion der Ordnungszahl sein. Um einen Vergleich mit den bei den Nachbarelementen gemessenen Fluoreszenzausbeuten zu ermöglichen, sind in Tabelle 3 auch

auf empirischen Kurven abgelesene Werte angegeben. Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit dem hier gefundenen beim Xe ist sehr befriedigend, weil die empirischen Kurven in diesem Bereich durch Messungen mit magnetischen Spektrometern gut gesichert sind. Unterhalb von $Z = 46$ lagen hauptsächlich mit der direkten Methode gemessene Werte vor und die empirischen Kurven sind dort wegen der Schwierigkeiten dieser Methode und der starken Streuung der Meßpunkte unsicherer. Beim Kr stimmt unser Wert gut mit dem auf der Kurve von BROYLES, THOMAS und HAYNES abgelesenen überein, während der Wert nach BERGSTRÖM merklich tiefer liegt. Der Unterschied zwischen den beiden empirischen Kurven dürfte daher kommen, daß BERGSTRÖM neuere Messungen von ROOS [*18*] berücksichtigt hat. ROOS hat für $Z = 40$, 41, 42, 45, 46, 47, 48 und 50 $w_K$ mit einer wesentlich verbesserten direkten Methode gemessen und besonders für $Z = 40$ und $Z = 42$ verhältnismäßig niedrige Werte gefunden: $w_K(40) = 0{,}645$; $w_K(41) = 0{,}713$; $w_K(42) = 0{,}714$. Die Fehler wurden auf $\pm 3\,\%$ geschätzt.

Die $Z$-Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ist durch den Ausdruck

$$\left(\frac{w_K}{1 - w_K}\right)^{\frac{1}{4}} = \text{const} \cdot Z \qquad (8)$$

gegeben, wenn man annimmt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für Strahlung proportional zu $Z^4$ und die für AUGER-Effekt von $Z$ unabhängig ist [*22*]. BURHOP [*7*] hat kürzlich statt Gl. (8) unter Berücksichtigung der Abschirmung und der relativistischen Korrekturen den Ausdruck

$$\left(\frac{w_K}{1 - w_K}\right)^{\frac{1}{4}} = A + BZ + CZ^3 \qquad (9)$$

angegeben und mit der Methode der kleinsten Quadrate aus gemessenen Fluoreszenzausbeuten die Konstanten $A$, $B$ und $C$ bestimmt ($A = -0{,}04$; $B = 0{,}0346$; $C = -1{,}35 \cdot 10^{-6}$). Beim Vergleich mit den nach Gl. (9) berechneten Werten in Tabelle 3 muß man beachten, daß bei der Berechnung der Konstanten in Gl. (9) weitaus am stärksten die zahlreichen Messungen mit der direkten Methode bei mittleren Ordnungszahlen eingegangen sind. Die in den Konstanten der Gl. (9) enthaltenen Übergangswahrscheinlichkeiten für Strahlung und AUGER-Effekt enthalten daher auch die Beiträge der $M$- und $N$-Schale bei den Elementen mit mittlerer Ordnungszahl, die besonders bei den strahlungslosen Übergängen ins Gewicht fallen. Dieser Effekt sollte die nach Gl. (9) für Ne berechnete Fluoreszenzausbeute um größenordnungsmäßig 50% erhöhen; er dürfte auch beim Ar noch merklich sein.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Messungen weisen darauf hin, daß die nach Gl. (9) berechneten Fluoreszenzausbeuten bei den leichten Elementen beträchtlich zu niedrig sind und bei den Elementen mit

mittlerer Ordnungszahl etwa um den von BURHOP angegebenen mittleren Fehler zu vergrößern sind.

Die theoretische Berechnung der Fluoreszenzausbeuten ist sehr kompliziert, weil man hierfür die Wellenfunktionen der Elektronen braucht. Bis vor kurzem lagen daher nur Rechnungen für Ag und Au vor (vgl. [5], [6]). Mit einer elektronischen Rechenmaschine haben nun RUBENSTEIN und SNYDER [19], [20] für Ar, Kr und Ag HARTREE-Wellenfunktionen ohne Austausch und die $K$-Fluoreszenzausbeuten berechnet. Die Ergebnisse in Tabelle 3 stimmen ausgezeichnet mit den hier gefundenen Werten überein.

Herrn Professor Dr. O. HAXEL möchte ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlich danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Arbeit großzügig unterstützt, insbesondere durch Bereitstellung des Röntgenapparates. Der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen habe ich für leihweise überlassenes Xenon zu danken.

## Literatur

[1] D'ANS u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer 1949. — [2] AUGER, P.: Ann. phys. **6**, 183 (1926). — [3] BERGSTRÖM, in K. SIEGBAHN: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, S. 630. North-Holland publishing Company 1955. — [4] BERTOLINI, G., A. BISI e L. ZAPPA: Nuovo Cim. **10**, 1424 (1953). — [5] BROYLES, C. D., D. A. THOMAS and S. K. HAYNES: Phys. Rev. **89**, 715 (1953). — [6] BURHOP, E. H. S.: The Auger Effect. Cambridge: University Press 1952. — [7] BURHOP, E. H. S.: J. Phys. et Radium **16**, 624 (1955). [8] CRONE, W.: Ann. Physik **27**, 405 (1936). — [9] DEXTER, D. L., and W. W. BEEMAN: Phys. Rev. **81**, 456 (1951). — [10] HANNA, G. C.: Siehe D. WEST, l. c. [12]. — [11] INSCH, G. M.: Phil. Mag. **41**, 857 (1950). — [12] KAHN, J. H.: O.R.N.L. 1089 (1951), siehe D. WEST in O. R. FRISCH: Progress in Nuclear Physics, Bd. 3. 1953. — [13] LANE, R. O., and D. J. ZAFFARANO: Phys. Rev. **94**, 961 (1954). — [14] LOCHER, G. L.: Phys. Rev. **40**, 484 (1932). — [15] MARTIN, L. H., J. C. BOWER and T. H. LABY: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **148**, 40 (1935). — [16] MARTIN, L. H., and F. H. EGGLESTON: Proc. Roy. Soc. Lond., A **158**, 46 (1937). — [17] RINDFLEISCH, H.: Ann. Physik **28**, 409 (1937). — [18] ROOS, C. E.: Phys. Rev. **93**, 401 (1954). — [19] RUBENSTEIN, R. A., and J. N. SNYDER: Phys. Rev. **97**, 1653 (1955). — [20] RUBENSTEIN, R. A., u. J. N. SNYDER, siehe RUBENSTEIN u. SNYDER, Phys. Rev. **99**, 189 (1955). — [21] VICTOREEN, J. A.: J. Appl. Phys. **20**, 1141 (1949). — [22] WENTZEL, G.: Z. Physik **43**, 524 (1927). — [23] WEST, D., and P. ROTHWELL: Phil. Mag. **41**, 873 (1950). — [24] WOERNLE, B.: Ann. Physik **5**, 475 (1930).

Dr. J. HEINTZE, Heidelberg,
II. Physikalisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 168–172 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

# Besitzen Schallwellen einen Impuls?

Von

W. Brenig

*(Eingegangen am 14. Juli 1955)*

Es wird gezeigt, daß Schallwellen mit der Energie $\varepsilon$ sich bei Wechselwirkung mit der Materie so verhalten, als ob sie einen Impuls $p = \varepsilon/c$ besitzen (wenn $c$ die Schallgeschwindigkeit ist), da bei der Anregung von Schallwellen durch die Wechselwirkung stets gleichzeitig ein Materietransport mit dem Impuls $p$ erzeugt wird.

Die Tatsache, daß mit einer laufenden Schallwelle der Wellenzahl $k$ und der Energiedichte $\varepsilon$ stets ein Materietransport verbunden ist, der einer Impulsdichte $p = \frac{k}{|k|}\frac{\varepsilon}{c}$ entspricht ($c$ die Schallgeschwindigkeit), wird im allgemeinen so begründet, daß man die Schallwelle in Eulerscher Beschreibung* angibt als:

$$\left.\begin{array}{l} \varrho = \varrho_0 + \mu \cos(kx - \omega t) \qquad v = u \cos(kx - \omega t) \\ [\varrho(x,t) \text{ die Dichte, } \omega = c|k| \text{ und } v(x,t) \text{ die Geschwindigkeit}]. \end{array}\right\} \tag{1}$$

Aus der linearisierten Kontinuitätsgleichung $\dot{\varrho} + \varrho_0 \, \partial v/\partial x = 0$ folgt dann: $\mu\omega = u\,\varrho_0\,k$. Weiterhin ist im zeitlichen Mittel bei Vernachlässigung von Gliedern höherer als zweiter Ordnung in $\mu$ und $u$:

$$\left.\begin{array}{l} \varepsilon = \frac{\varrho}{2} v^2 + \frac{\overline{(\varrho - \varrho_0)^2 c^2}}{2\varrho_0} = \frac{\varrho_0}{2} u^2 = \frac{\mu^2 c^2}{2\varrho_0} \\ p = \overline{\varrho v} = \frac{1}{2}\mu u = \frac{\varepsilon}{c}\frac{k}{|k|}. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Rechnet man dagegen in der bei der Behandlung fester Körper üblichen Lagrangeschen Beschreibung, dann gibt man die Verschiebung $s(a,t)$ der durch ihre Anfangs- oder Gleichgewichtslagen $a$ numerierten „Materieteilchen" an. Der Ort $x$ des Teilchens $a$ zur Zeit $t$ ist dann:

$$x = a + s(a,t). \tag{3}$$

Die Geschwindigkeit des Teilchens $a$ ist:

$$\dot{x} = \frac{\partial s(a,t)}{\partial t}. \tag{4}$$

* $x$ ist ein fester Punkt im Raum. Wir betrachten den eindimensionalen Fall.

Durch Elimination von $a(x, t)$ aus (3) und Einsetzen in (4) bekommt man dann das EULERsche Geschwindigkeitsfeld $v(x, t)$. Als Schallwelle wird man jetzt ein Gebilde der Art:

$$x = a - s_0 \sin(ka - \omega t) \tag{5}$$

bezeichnen.

Diese Schallwelle besitzt jedoch keinen Impuls, denn bei ihr schwingen die Teilchen harmonisch um ihre Gleichgewichtslagen $a$. Offenbar beschreibt also (5) einen anderen Tatbestand als (1). Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man das zu (5) gehörige EULERsche Geschwindigkeitsfeld berechnet. Es ergibt sich nämlich für $|s_0 k| \ll 1$ durch Elimination von $a$ aus (5) unter Vernachlässigung von Gliedern dritter Ordnung in $s_0$ und der höheren Harmonischen:

$$\dot{x}(a, t) = s_0 \omega \cos(ka - \omega t) \approx s_0 \omega \cos(kx - \omega t) - s_0^2 \frac{k\omega}{2} + \cdots = v(x, t).$$

Setzt man noch $s_0 \omega = u$ und bedenkt, daß $\omega = c|k|$ ist, so wird:

$$v(x, t) = u \cos(kx - \omega t) - \frac{k}{|k|} \frac{u^2}{2c}.$$

Das heißt, die Schallwelle (5) entspricht einer Schallwelle (1) mit einer überlagerten Translationsbewegung, welche dafür sorgt, daß insgesamt kein Impuls auftritt. Oder anders gesagt: soll die Schallwelle (5) einen Impuls $p = \frac{\varepsilon}{c} \frac{k}{|k|}$ besitzen, so muß man ihr noch eine Translationsbewegung mit der Geschwindigkeit $v_0 = \frac{k}{k} \cdot \frac{u^2}{2c}$ überlagern, d.h.

$$x = a - \frac{u}{\omega} \sin(ka - \omega t) + \frac{k}{|k|} \frac{u^2}{2c} \cdot t. \tag{6}$$

Diese Hinzufügung erscheint jedoch vom Standpunkt der LAGRANGEschen Beschreibung aus völlig willkürlich, denn man kann ja dem betrachteten Körper irgendeine Schwerpunktsbewegung erteilen, und es besteht zunächst kein Grund, gerade den Zusatzterm von (6) als Impuls der Schallwelle zu bezeichnen.

Eine gewisse Berechtigung dazu entnimmt man jedoch folgender Tatsache, welche wir unten beweisen werden: Immer wenn in einem unendlich ausgedehnten Körper eine Schallwelle mit der Wellenzahl $k$ und der Energie $\varepsilon_k$ angeregt wird, so wird notwendig eine Schwerpunktsverschiebung mit dem Impuls $p_k = \frac{k}{|k|} \cdot \frac{\varepsilon_k}{c}$ erzeugt und umgekehrt. Das heißt Schallwellen benehmen sich bei ihrer Erzeugung und Vernichtung etwa durch Wechselwirkung mit anderer Materie so als ob sie einen Impuls $p = \varepsilon/c$ besäßen.

Wir betrachten z.B. ein Elektron in einem Kristall*, das an einer Schallwelle mit der Wellenzahl $\mathfrak{k}$ um einen kleinen Winkel abgelenkt werde**. Sein Impuls ändere sich dabei von $\mathfrak{p}_{el}$ nach $\mathfrak{p}'_{el}$. Gleichzeitig ändere sich die Energie der Schallwelle um $\varepsilon_{\mathfrak{k}}$.

Dann verlangt der Impulssatz, daß der Schwerpunkt des Kristalles sich beim Stoß mit dem Impuls $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_{el} - \mathfrak{p}'_{el}$ in Bewegung setzt. Zwischen der Energie $\varepsilon_{\mathfrak{k}}$ und $\mathfrak{p}$ besteht dann wie wir zeigen werden, die Beziehung $\mathfrak{p} = \mathfrak{k}\varepsilon_{\mathfrak{k}}/c|\mathfrak{k}|$.

Ein anderes Beispiel ist die Streuung von Röntgenlicht, ein drittes die Schallabstrahlung eines mit Überschallgeschwindigkeit bewegten Körpers in einer Flüssigkeit oder einem Gase.

Wir beschränken uns bei dem Beweis auf ein lineares unendlich ausgedehntes kompressibles Kontinuum mit der Bewegungsgleichung:

$$\varrho_0 \ddot{s}(a,t) - \varrho_0 c^2 s''(a,t) = 0.$$

Die Verallgemeinerung auf den räumlichen Fall bietet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten.

Zur Erzeugung des Schalles nehmen wir ein Teilchen, welches mit den „Teilchen" des Kontinuums eine beliebige*** Wechselwirkung mit der potentiellen Energie

$$U = \int W(a + s(a,t) - x; t)\, da \tag{7}$$

hat ($x$ der Ort des Teilchens).

Als LAGRANGE-Funktion für das Gesamtsystem Teilchen + Verschiebungsfeld bekommt man dann:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{L} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(L(\dot{s}, s') - W\right) da + \frac{m}{2}\dot{x}^2 \\ L(\dot{s}, s') &= \frac{\varrho_0}{2}\left(\dot{s}^2 - c^2 s'^2\right) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

* Vgl. z.B. H. FRÖHLICH: Adv. Physics **3**, 333 (1954).

** Bei großen Winkeln spielen Umklappprozesse eine Rolle. Dieser allgemeinere Fall ist von G. SÜSSMANN (Z. Naturforsch. im Druck) unter Benutzung der Quantentheorie behandelt worden, wodurch die vorliegende einfache Betrachtung des klassischen Grenzfalles bei langen Wellen angeregt wurde. Siehe auch BECK, G.: Anais Acad. Brasil. Ci. **26**, 65 (1954).

*** Benötigt wird nur genügend starkes Verschwinden im Unendlichen (konstante Kraftfelder z.B. sind ausgeschlossen), und die Abhängigkeit des $W$ von der Differenz $(a + s - x)$ allein. (Teilchen und Feld sollen nur aneinander und nicht noch an andere Gebilde gekoppelt sein.) Zugelassen ist auch eine beliebige Zeitabhängigkeit, z.B. auch ein An- und Abschalten der Wechselwirkung. Die Formel (7) ist aufzufassen als kontinuierliche Beschreibung einer Wechselwirkung $U = \sum_i w(x_i - x)$ des Teilchens $x$ mit den Atomen $x_i = a_i + s_i$ des Stoffes.

($m$ die Masse des Teilchens). Die Differentialgleichungen des zugehörigen Variationsproblems $\delta \int \mathfrak{L}\, dt = 0$ lauten dann:

$$\frac{\partial L_{\dot{s}}}{\partial t} + \frac{\partial L_{s'}}{\partial a} = -\frac{\partial W}{\partial s} \tag{9}$$

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}\int_{-\infty}^{\infty} W\, da. \tag{10}$$

Die LAGRANGE-Funktion ist invariant gegenüber zwei Transformationen:

1. $$s \to s + \delta; \quad x \to x + \delta,$$

d.h. einer Translation der *Materie* des Gesamtsystems um $\delta$;

2. $$s(a) \to s(a - \delta); \quad x \to x + \delta,$$

d.h. einer Translation des *Verschiebungsfeldes* zusammen mit dem Teilchen um $\delta$ bei festgehaltener Materie des Kontinuums. Aus 1. folgt der Impulssatz. Man erhält ihn am einfachsten durch Integration von (9) über $a$ und Addition zu (10) wegen $\frac{\partial W}{\partial s} = -\frac{\partial W}{\partial x}$:

$$\frac{d}{dt}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} L_{\dot{s}}\, da + m\dot{x}\right\} = 0. \tag{11}$$

Aus 2. folgt aber ein weiterer Erhaltungssatz. Man bekommt ihn durch Multiplikation von (9) mit $s'$ unter Benutzung der Tatsache, daß $\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{\partial W}{\partial s} + \frac{\partial W}{\partial \dot{s}}\dot{s}'$ ist:

$$\frac{\partial}{\partial t}(L_{\dot{s}} + L_{\dot{s}}\, s') + \frac{\partial}{\partial a}(W + L_{s'} + L_{s'}\, s' - L) = 0. \tag{12}$$

Durch Integration über $a$ folgt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L_{\dot{s}}\, da = -\int_{-\infty}^{\infty} L_{\dot{s}}\, s'\, da + \text{const}. \tag{13}$$

Wir nehmen nun an, zur Zeit $t = 0$ sei das Kontinuum in Ruhe $(\dot{s}(a, 0) \equiv 0;\ s'(a, 0) \equiv 0)$ und das Teilchen habe den Impuls $p_0$. Die Wechselwirkung werde eine Zeitlang eingeschaltet, wodurch Schallwellen angeregt werden. Nach Abschalten der Wechselwirkung habe das Teilchen den Impuls $p_0 - p$, dann hat wegen (11) die linke Seite von (13) den Wert $p$. Auf der rechten Seite nehmen wir eine FOURIER-Zerlegung des Schallfeldes vor:

$$s(a, t) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} (a_k\, e^{i\omega_k t} + a^*_{-k}\, e^{-i\omega_k t})\, \frac{e^{ika}}{\sqrt{2\pi}}\, dk; \qquad \omega_k = c\,|k|.$$

Dann ergibt sich nach kurzer Zwischenrechnung:

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k}{|k|} \frac{\varepsilon_k}{c} \, dk, \tag{14}$$

wobei $\varepsilon_k \, dk = \frac{\varrho_0}{2} \omega_k^2 \, |a_k|^2 \, dk$ der auf das Intervall $dk$ entfallende Teil der Energie des Wellenpaketes ist.

Der Translationsimpuls $p$ des Kontinuums ist also numerisch gleich einer Eigenschaft des Schallfeldes. Man kann also die rechte Seite von (14) sinngemäß als Impuls des Schallfeldes bezeichnen.

Wir fügen noch drei Bemerkungen an:

1. Rechnet man nur einem endlichen Stück $0 \leqq a \leqq l$ des Kontinuums, so treten bei der Integration von (12) Beiträge von den Rändern auf. Besteht insbesondere das Schallfeld aus einem Wellenpaket, dessen Abmessungen klein gegenüber $l$ sind, so ändert $\int L_{\dot{s}} \, s' \, da$ bei Reflexion des Paketes an den Rändern das Vorzeichen. Die linke Seite von (13) ändert ihr Vorzeichen auch, falls die Ränder von festen Wänden gebildet werden (d.h. wenn stets $s(0, t) = s(l, t) = 0$ ist). In diesem Falle kann man also sagen: der Impuls der Schallwellen wird bei der Reflexion an die Wand abgegeben. Sind die Ränder jedoch freie Enden (d.h. $s'(0, t) = s'(l, t) = 0$), so bleibt die linke Seite zeitlich konstant. Der Erhaltungssatz (13) gilt also nicht mehr.

2. Wir geben der Vollständigkeit halber die linke und rechte Seite von (13) in Eulerscher Notierung an. Wegen

$$\varrho_0 \, da = \varrho \, dx = \varrho (1 + s') \, da$$

wird:

$$\int L_{\dot{s}} \, da = \int \varrho_0 \dot{s} \, da = \int \varrho \, v \, dx$$

$$\int L_{\dot{s}} \, s' \, da = \int \varrho_0 \dot{s} \, s' \, da = \int (\varrho - \varrho_0) \, v \, dx.$$

3. Beim Übergang zur Quantentheorie hat man für $\varepsilon_k \, dk$ zu setzen: $\hbar \, \omega_k (n_k + \frac{1}{2}) \, dk$. Dann wird aus (14) der bekannte Zusammenhang zwischen Impuls und Wellenzahl.

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \hbar \, k \, n_k \, dk.$$

Für Diskussionen bedanke ich mich bei den Herren Dr. G. Leibfried und Dr. G. Süssmann.

Dr. W. Brenig, Göttingen, Institut für Theoretische Physik

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 173—190 (1955)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

# Über die UV-Strahlung von Elektronenlawinen in Luft

Von

Werner Legler

Mit 10 Figuren im Text

*(Eingegangen am 11. August 1955)*

Es wird untersucht, ob eine unselbständige Gasentladung in Luft im Wellenlängenbereich $\lambda > 2000$ Å eine genügend starke Strahlung emittiert, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Elektronenlawinen zu registrieren. Die Messungen erstrecken sich über einen $p \cdot d$-Bereich von 20 bis 120 Torr · cm. Es zeigt sich, daß im Gebiet $\lambda = 3300$ bis 3600 Å etwa 0,4 Photonen für jedes durch Stoßionisation erzeugte Lawinenelektron emittiert werden. Die vorliegende Versuchsanordnung erlaubt die Beobachtung von Lawinenketten, die auf Nachlieferung durch Photoeffekt zurückzuführen sind.

## I. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen von einzelnen Elektronenlawinen und ihrer weiteren Entwicklung [*9*] wird in der vorliegenden Arbeit versucht, zum Nachweis der Lawinen ihre Strahlung auszunutzen. Bisher wurde dieser Nachweis mit Hilfe der Nebelkammer und durch Beobachtung der mit der Trägerbewegung verbundenen elektrischen Impulse durchgeführt [*10*].

Da die Elektronen in einer Lawine Energiewerte erreichen, die sie zur Ionisation befähigen, müssen also erst recht Stöße vorkommen, die nur zur Anregung der Atome bzw. Moleküle führen. Es ist also zu erwarten, daß eine Elektronenlawine stets von Strahlungserscheinungen begleitet ist. Diese bei selbständigen Entladungen (Glimmentladung, Bogen, Funken) wohlbekannte Strahlung wurde auch bei unselbständiger Entladung bereits mehrfach beobachtet, insbesondere in Hinblick auf die Erzeugung von Nachlieferungselektronen an der Kathode bzw. im Gasraum (Costa [*1*], Schwiecker [*11*], Geballe [*3*]).

Es wird die Frage untersucht, ob die von der Elektronenlawine emittierte Strahlung zur Registrierung einzelner Lawinen mit Hilfe eines Sekundärelektronen-Vervielfachers mit Photokathode (Photomultiplier, im folgenden kurz mit SEV bezeichnet) herangezogen werden kann. Die Untersuchungen werden an einer unselbständigen Gasentladung in Luft bei $p \cdot d = 20$ bis 120 Torr · cm in der Nähe der statischen Durchschlagspannung durchgeführt.

## II. Die Apparatur

### *A*. Entladungsstrecke*

Die zu untersuchenden Elektronenlawinen laufen im ebenen Feld einer Parallel-Platten-Entladungsstrecke, deren Konstruktion in Fig. 2

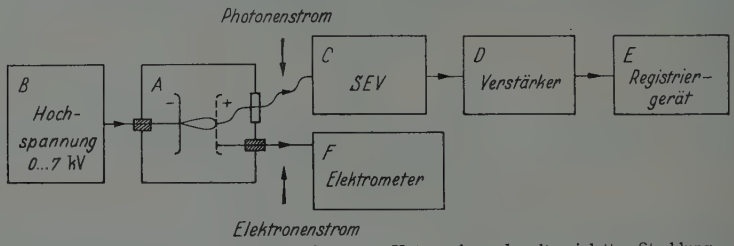



Fig. 1. Blockschema der Versuchsanordnung zur Untersuchung der ultravioletten Strahlung von Elektronenlawinen

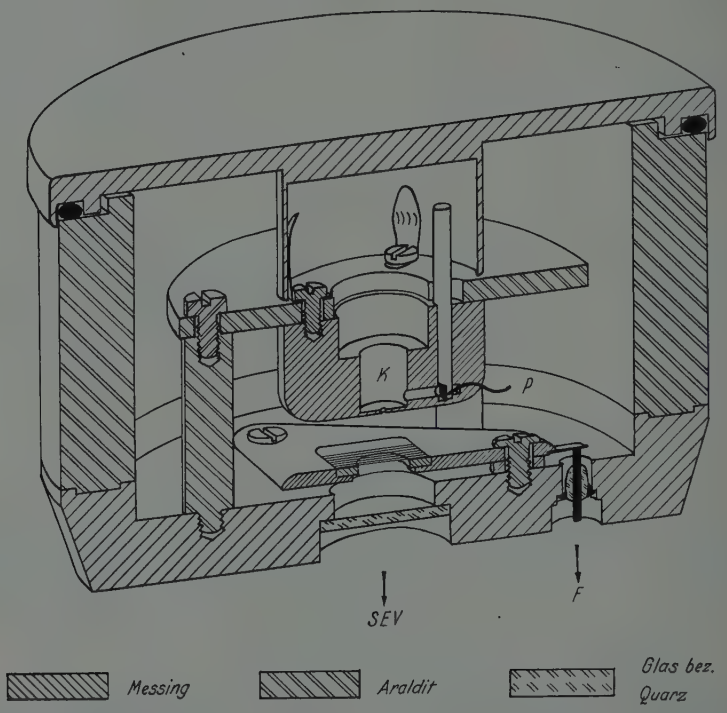



Fig. 2. Querschnitt durch die Entladungsstrecke. Innerhalb der Kathode befindet sich das Poloniumpräparat *P*. Bei *F* ist das Elektrometer angeschlossen

dargestellt ist. Die Primärelektronen sollen an einem möglichst genau definierten Ort der Kathode erzeugt werden. Die übliche Auslösung der

* Die Buchstaben vor den Abschnitten beziehen sich auf das Blockschema Fig. 1.

Primärelektronen durch Bestrahlung der Kathode mit einer Quecksilberlampe ist nicht brauchbar, da hierbei zu viel Streulicht in den SEV gelangt. Es wird folgendes Verfahren gewählt: Die $\alpha$-Strahlen eines Poloniumpräparates $P$ werden so abgeblendet, daß sie nicht in die Entladungsstrecke eindringen können, sondern nur das Gas in dem Raum $K$ innerhalb der Kathode ionisieren. Das angelegte elektrische Feld greift durch ein Loch von 0,5 mm ⌀ in diesen Raum durch und saugt einen Teil der Elektronen in die Entladungsstrecke ab.

Wegen des exponentiellen Anwachsens der Lawinen liegt der Schwerpunkt der Lichtemission praktisch unmittelbar vor der Anode. Um für das Licht einen möglichst kurzen Weg zum SEV zu schaffen, ist ein Teil der Anode als Gitter ausgebildet. Aus dem gleichen Grunde wurde die Anode auf Erdpotential gelegt, da sie dann in unmittelbarer Nähe der Grundplatte befestigt werden kann. In der Grundplatte befindet sich ein Quarzfenster für den Austritt der Strahlung. Die Anode ist von der Grundplatte isoliert, um den durch die Entladungsstrecke fließenden Strom messen zu können.

Die wichtigsten Daten der Entladungsstrecke sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Abstand Kathode—Anode: . . . . . | | 10,0 | mm |
| Kathode: | Material: Messing | | |
| | Durchmesser. . . . . | 40 | mm |
| | Wandstärke zum Kathodenraum $K$ . . . . . | 0,4 | mm |
| | Durchmesser der Bohrung zum Kathodenraum | 0,5 | mm |
| Anode: | Material: Messing | | |
| | Durchmesser des Gitterfensters . . . . . | 10 | mm |
| | Gitter: Drahtdurchmesser . . . . . | 0,046 | mm |
| | Gitterkonstante . . . . . | 0,204 | mm |

### *B. Hochspannungsanlage*

Um im Gebiet $p \cdot d = 20$ bis 120 Torr · cm jede Spannung unterhalb der Zündspannung einstellen zu können, wird eine regelbare Gleichspannung von 0 bis 7 kV benötigt (siehe Zündspannungsmessung Fig. 7). Die erforderliche Konstanz dieser Spannung ergibt sich aus folgender Überlegung.

Die mittlere Elektronenzahl $N$ einer Lawine ist $N = e^{\alpha d}$. Eine Änderung der Spannung $U$ in der Entladungsstrecke um $\Delta U$ führt zu einer relativen Änderung $\delta$ der Elektronenzahl $N$. Es ist

$$\delta \equiv \frac{\Delta N}{N} = \frac{d(\alpha/p)}{d(E/p)} \cdot \Delta U. \tag{1}$$

Der Stoßionisierungskoeffizient $\alpha$ als Funktion der elektrischen Feldstärke $E$ und Gasdruck $p$ wird den Messungen von Masch [7] entnommen.

So kann zu jeder zugelassenen Schwankung $\delta$ der mittleren Lawinengröße die zulässige Spannungsschwankung $\Delta U$ berechnet werden.

Es wird eine Einweggleichrichterschaltung mit einem Ladekondensator von 0,38 μF und einem RC-Siebglied von 0,5 MΩ und 0,38 μF benutzt. Die äußere Belastung erfolgt durch einen Widerstand von 12 MΩ. Zwischen Gleichrichterröhre und Ladekondensator liegt ein Vorwiderstand von 1 MΩ. Durch diesen hohen Widerstand wird die Schaltung unempfindlich gegenüber Spannungsstößen, die durch Schaltvorgänge im Netz induziert werden können. Die Regelung der Hochspannung erfolgt auf der Primärseite des Transformators. Die Anlage wurde mit konstanter Wechselspannung ($\pm 0{,}05\,\%$) betrieben*. Mit diesen Hilfsmitteln konnten die auf Spannungsänderungen zurückführbaren Schwankungen der mittleren Gasverstärkung $e^{\alpha d}$ nach Gl. (1) unter 2% gehalten werden.

### *C. Sekundärelektronen-Vervielfacher*

Es wird ein elfstufiger SEV der Type VpG 69 in UV-Glas in Verbindung mit dem Netzgerät NG 34 benutzt**. (Dieser SEV stand mir bei Beginn der Arbeit zur Verfügung.) Die Speisespannungen sind doppelt stabilisiert, so daß der Verstärkungsfaktor im SEV um weniger als 0,2% schwankt***. Bei den Messungen wird die Verstärkung auf etwa $4{,}5 \cdot 10^5$ eingestellt. Bei einer Kapazität (SEV-Ausgang + Verstärkereingang) von 36 pF erzeugt ein einzelnes von der Photokathode gestartetes Elektron einen Impuls am Verstärkereingang, dessen mittlere Höhe 2,0 mV beträgt.

Die thermische Emission der Photokathode ist mit etwa $10^5$ Elektronen/sec für unsere Zwecke zu groß. Durch Kühlung mit einer Trockeneis-Spiritus-Mischung konnte die thermische Emission auf etwa 50 Elektronen/sec herabgesetzt werden. Diese restliche Emission störte im allgemeinen nicht bzw. wurde als Korrektur berücksichtigt.

Die Quantenausbeute $q(\lambda)$ des SEV wird als die Wahrscheinlichkeit aufgefaßt, daß ein Lichtquant der Energie $h \cdot \frac{c}{\lambda}$ die Glashülle des SEV durchdringt und beim Auftreffen auf die Photokathode ein Elektron auslöst, welches im SEV vervielfacht wird. Zur Berechnung der Quantenausbeute werden folgende Angaben des Herstellers herangezogen: 1. Die relative spektrale Empfindlichkeitsverteilung für energiegleiches Spektrum. 2. Die mittlere Empfindlichkeit im Verwendungsbereich (2300 bis

* Röhrengeregelter Drehstrom-Einphasenwechselstrom-Umformer der Firma Siemens-Schuckert A.G.

** Hersteller: Dr. G. Maurer, Neuffen i. Wttbg.

*** Dies bezieht sich auf den Mittelwert der Verstärkung. Die Verstärkung eines einzelnen von der Kathode startenden Elektrons ist starken statistischen Schwankungen um diesen Mittelwert unterworfen.

6500 Å) beträgt bei einem Verstärkungsfaktor von $10^6$ etwa $10^3$ Amp/Watt Lichtleistung. Aus 1. erhält man durch einfache Umrechnung die in Fig. 3 dargestellte relative Quantenausbeute. In Verbindung mit 2. ergibt sich hieraus für den Bereich 3300 bis 3600 Å eine mittlere Quantenausbeute $q = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$. Dieser Wellenlängenbereich ist hier von besonderem Interesse, da später gezeigt wird, daß der Schwerpunkt der mit dem SEV nachweisbaren Lawinenstrahlung in diesem Bereich liegt.

Von besonderer Bedeutung ist nun die Nachweisempfindlichkeit des SEV in der hier benutzten Apparatur. Unter der Nachweisempfindlichkeit $\eta$ soll die Wahrscheinlichkeit verstanden werden, daß ein von der Lawine emittiertes und im SEV nachweisbares Lichtquant die Photokathode des SEV erreicht und dort ein Elektron auslöst. Für $\eta$ gilt die Produktzerlegung $\eta = g \cdot q$, wo $q$ die wellenlängenabhängige Quantenausbeute und $g$ ein praktisch wellenlängenunabhängiger Geometriefaktor ist. Die wirksame Fläche der Photokathode erscheint vom Strahlungsschwerpunkt (Lawinenkopf) unter einem Raumwinkel $\Omega = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$. Der Anteil am vollen Raumwinkel $4\pi$ ist also $g_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Das Gitter in der Anode bewirkt eine Lichtschwächung um den Faktor $g_2 = 0{,}75$. Dazu kommt noch eine Lichtschwächung durch Reflexionsverluste an optischen Grenzflächen (Fenster): $g_3 = 0{,}83$. Insgesamt ergibt sich ein Faktor

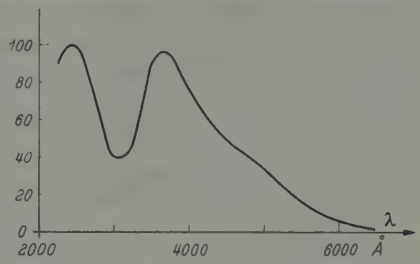


Fig. 3. Relative Quantenausbeute des Sekundärelektronen-Vervielfachers VpG 69 in UV-Glas. Maximum gleich 100 gesetzt

$$g = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3 = 0{,}9 \cdot 10^{-3}.$$

Mit der mittleren Quantenausbeute $q = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ haben wir also im folgenden mit einer Nachweisempfindlichkeit

$$\eta = 4{,}5 \cdot 10^{-6}$$

zu rechnen. Fehlergrenzen können für diesen Wert leider nicht angegeben werden, da für eine Abschätzung des Fehlers der Quantenausbeute die Unterlagen fehlen.

### *D. Verstärker*

Die Ausgangsimpulse des SEV von 2 mV mittlerer Höhe werden dem Verstärker zugeführt. Dies ist ein achtstufiger Breitbandverstärker mit einer Anstiegszeit von $7 \cdot 10^{-8}$ sec (Bandbreite 5 MHz). Der Verstärkungsfaktor beträgt wahlweise 1000 oder 5000, entsprechend 2 V bzw. 10 V mittlerer Impulshöhe am Verstärkerausgang für Einzelelektronenimpulse.

### *E. Registriergeräte*

An den Verstärker werden wahlweise folgende Registriergeräte angeschlossen:

*a) Impulsanalysator.* Der Impulsanalysator ist ähnlich dem „Model 100 Counting-rate Meter" [2] aufgebaut worden. Dieser Analysator zeigt die Impulsrate (Anzahl der Impulse pro Sekunde) an für Impulse, deren Amplitude größer ist als ein einstellbarer Minimalwert. Mit diesem Impulsanalysator wird das Amplitudenspektrum des SEV für Einzelelektronenimpulse bestimmt (s. Fig. 4). Mit Hilfe dieses Amplitudenspektrums wird die Gesamtverstärkung von SEV+Breitbandverstärker kontrolliert.

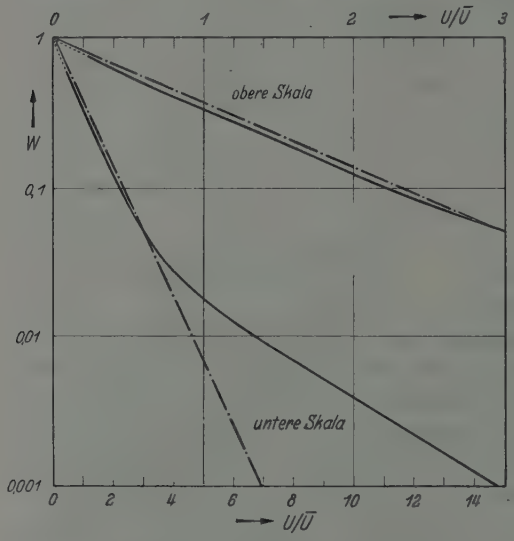



Fig. 4. Integrale Verteilung der SEV-Ausgangsimpulse, wenn von der Photokathode jeweils nur ein einzelnes Elektron startet. Abszisse: Impulshöhe $U$ dividiert durch die mittlere Impulshöhe $\bar{U}$. Ordinate: Wahrscheinlichkeit $W$, daß der Impuls größer als $U$ ist. Dargestellt ist die gemessene Verteilung (——) und die Approximation $W = e^{-U/\bar{U}}$ (— · — · —)

*b) Impulsgleichrichter.* Zur Messung des gesamten Anodenstromes des SEV, der seinerseits dem von der Entladung emittierten Photonenstrom proportional ist, bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Es wird gefordert, daß ein Strom von 30 Elektronen/sec an der Photokathode noch gut meßbar ist.

$\alpha$) Direkte Messung mit dem Elektrometer. Bei einer Verstärkung von $5 \cdot 10^5$ im SEV erhält man einen Anodenstrom von $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Amp. Da aber zusätzlich von den Einschmelzungen der Nachbardynoden ein Isolationsstrom von einigen $10^{-11}$ Amp fließt, ist die direkte Messung nicht anwendbar.

$\beta$) Die sonst bei geringen Lichtstärken übliche Impulszählung ist nur dann einwandfrei, wenn mit Sicherheit keine Mehrelektronenimpulse auftreten. Dies ist hier nicht gewährleistet.

$\gamma$) Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, die Impulse zu verstärken und dann gleichzurichten. Dabei muß aber das Rauschen unterdrückt werden. Nach GILLESPIE [4] liefert die RC-Parallelschaltung am Eingang des Verstärkers eine Rauschspannung

$$u_R = \sqrt{\frac{kT}{C}} \approx 10^{-5}\,\mathrm{V}. \qquad (2)$$

Diese ist klein gegenüber der mittleren Signalimpulsspannung von 2 mV. Vergleicht man aber den Rauschstrom am Eingang ($R = 20\ \text{k}\Omega$) $i_R = \frac{u_R}{R}$ $= 0{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp mit dem Signalgleichstrom $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Amp, so ist die Notwendigkeit der Rauschunterdrückung offenbar.

Es wird eine in Fig. 5 dargestellte Schaltung benutzt, die als Impulsgleichrichter mit Rauschunterdrückung bezeichnet wird.

Wirkungsweise der Schaltung:

Im Ruhestand liegt an der Diode $D_1$ eine Sperrspannung von 0,7 V, die am Potentiometer $P$ eingestellt wird. Erst ein Impuls, der größer als diese Sperrspannung ist, gelangt durch die Diode. Die Sperrspannung

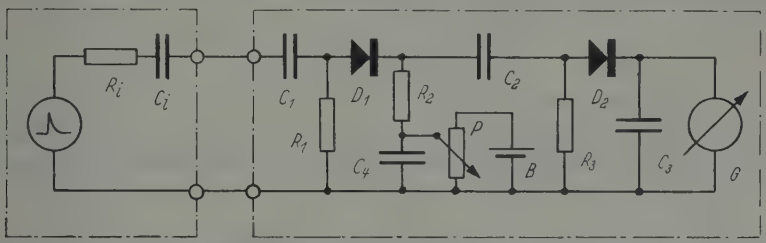



Fig. 5. Impulsgleichrichter mit Rauschunterdrückung. Links die Ersatzschaltung für den Verstärkerausgang ($R_i = 1\ \text{k}\Omega$, $C_i = 0{,}25\ \mu\text{F}$). Schaltelemente des Impulsgleichrichters: $C_1, C_2 = 1000$ pF; $C_3, C_4 = 10000$ pF; $R_1, R_2, R_3 = 10\ \text{k}\Omega$; $P = 2\ \text{k}\Omega$; $D_1, D_2 =$ Kristalldioden OA 50; $B =$ Batterie 1,5 V; $G =$ Galvanometer. 1 Skt $= 10^{-8}$ Amp

ist so gewählt, daß praktisch kein Rauschimpuls diesen Wert übersteigt. Die Signalimpulse, die im Mittel eine Höhe von 10 V haben, gelangen über den Kondensator $C_2$ an den Detektorkreis, bestehend aus $D_2$, $C_3$, $G$ und $R_3$. Die Strommessung bereits nach der Diode $D_1$ vorzunehmen, ist nicht möglich, da durch $D_1$ im Ruhezustand der Sperrstrom von einigen μA fließt.

Die genaueren Rechnungen und Messungen zum Impulsgleichrichter sind im Anhang 1 zusammengestellt. Hier soll nur das Endergebnis angegeben werden:

Führt bei der vorliegenden Meßanordnung (SEV + Verstärker) ein von der Photokathode des SEV startendes Elektron zu einem Ausgangsimpuls der mittleren Höhe 10 V, so wird dabei durch das Galvanometer des Impulsgleichrichters eine Ladung von $1{,}60 \cdot 10^{-9}$ As transportiert. Die Stromverstärkung dieser Anordnung ist somit $V = 1{,}00 \cdot 10^{10}$.

*c) Kathodenstrahloszillograph.* Parallel zum Ausgang des Verstärkers wird der Philips Impulsoszillograph GM 5660 angeschlossen.

### III. Primärstrom und Zündspannung der Entladungsstrecke

Der Aufbau der Kathode wurde bereits im vorigen Abschnitt beschrieben. Der emittierte Elektronenstrom $j_0$ hängt von folgenden Größen ab: Aktivität des Polonium-Präparates, Gasdruck und elektrische

Feldstärke an der Kathodenoberfläche. Zur Zeit der Messung des Primärstromes betrug die Präparataktivität 0,46 mC. Obwohl $j_0$ vom Gasdruck $p$ und von der Feldstärke $E$ abhängt, liegt praktisch nur Abhängigkeit von einer Variablen vor. Da nämlich der Abstand $d$ der Entladungsstrecke festliegt, ist durch $p$ eindeutig die Zündfeldstärke $E_z$ gegeben. Bei den Messungen ändert sich $E$ nur sehr wenig um diesen Wert. Wir betrachten also $j_0$ als Funktion von $p$ unter der Voraussetzung, daß $E \approx E_z(p)$ ist.

Der Primärstrom $j_0$ wird durch Umrechnung aus dem gasverstärkten, stationären Strom $j$ in der Entladungsstrecke ermittelt. Zwischen $j$ und $j_0$ besteht der bekannte Zusammenhang

$$j = j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma \cdot e^{\alpha d}}. \tag{3}$$

$j$ wird als Funktion von $\alpha d$ gemessen ($\alpha = p \cdot f(E/p)$ wird den Messungen von MASCH [7] entnommen), wobei nur relativ geringe Änderungen von $E$

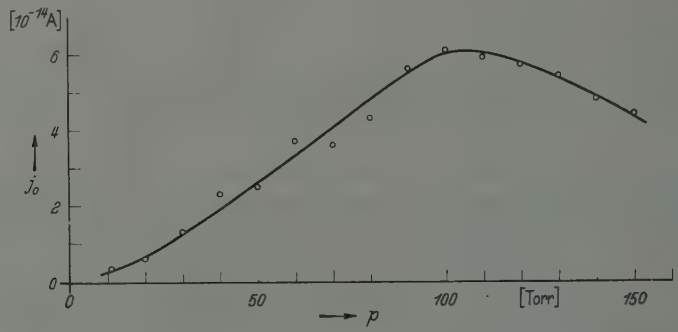



Fig. 6. Primärstrom der Poloniumkathode als Funktion des Druckes

erforderlich sind. Zu diesen Meßkurven können die optimalen Parameter $j_0$ und $\gamma$ bestimmt werden. Die so gefundenen $j_0$-Werte sind in Fig. 6 als Funktion von $p$ dargestellt. Auf die Diskussion des Verlaufs der Kurve $j_0(p)$ wird hier verzichtet.

Der mittlere Fehler dieser Messungen beträgt etwa $\pm 10\%$. Genaue Werte von $j_0$ gehen in die folgenden Messungen nicht ein. Die hier angegebenen $j_0$-Werte sollen das Verhalten dieser Kathode zeigen und ihre Brauchbarkeit für Gasentladungsuntersuchungen beweisen.

Durch die Selbständigkeitsbedingung $\gamma \cdot e^{\alpha d} = 1$ für eine ebene Gasentladungsstrecke ist die Gasverstärkung in der unselbständigen Entladung auf $e^{\alpha d} < 1/\gamma$ eingeschränkt. Über den maximal zulässigen Wert von $\alpha d$ erhält man Auskunft durch Messung der statischen Zündspannung. Zur Auswertung dieser Messungen werden die von MASCH [7]

bestimmten $\alpha$-Werte herangezogen. Fig. 7 zeigt die im Verlauf von etwa 5 Monaten gemessenen Zündspannungen, die hieraus abgeleiteten $E_z/p$-Werte sowie $\alpha d$ als Funktion von $p \cdot d$. Im Bereich von 30 bis 120 Torr · cm ist $\alpha d$ bei der Zündung praktisch konstant und schwankt

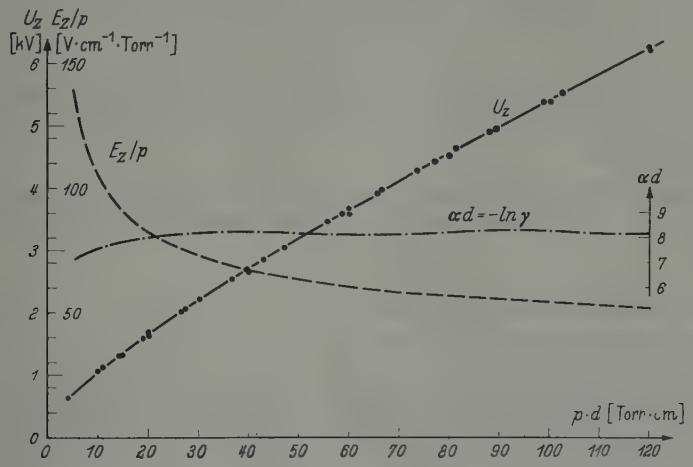



Fig. 7. Zündspannung $U_z$ der Entladungsstrecke als Funktion von $p \cdot d$. Hieraus berechnet $E_z/p$ und $\alpha d$ bei der Zündung

nur zwischen 8,1 und 8,3. Für $\gamma$ ergibt sich daraus $\gamma = 2{,}5$ bis $3 \cdot 10^{-4}$. Die maximal erreichbare mittlere Lawinengröße ist also auf etwa 3 bis $4 \cdot 10^3$ beschränkt.

## IV. Die Strahlung der Lawinen

Bevor auf die eigentliche Strahlungsmessung eingegangen werden kann, ist einiges zur Theorie der Photonenemission einer Elektronenlawine zu sagen. Beim Stoß eines Elektrons mit einem Gasmolekül kann dieses angeregt werden und die aufgenommene Energie wird als Photon wieder emittiert. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Ereignisses, wenn ein Elektron die Strecke $dx$ in Feldrichtung zurücklegt, sei

$$dW = \delta \cdot dx.$$

In Analogie zum Ionisationskoeffizienten $\alpha$ wird $\delta$ als Anregungskoeffizient bezeichnet. Hier soll sich $\delta$ nur auf solche Anregungen beziehen, die zur Emission eines mit dem SEV nachweisbaren Photons führen.

Läuft eine Elektronenlawine durch die ebene Entladungsstrecke, so laufen durch die Schicht $dx$ im Abstande $x$ von der Kathode im Mittel $e^{\alpha x}$ Elektronen. In dieser Schicht werden also $\delta \cdot e^{\alpha x} \cdot dx$ Photonen erzeugt. Für die Gesamtzahl $n_p$ der von einer Lawine emittierten Photonen

gilt somit

$$n_p = \int_0^d \delta \cdot e^{\alpha x} \cdot dx = \frac{\delta}{\alpha} (e^{\alpha d} - 1). \tag{4}$$

Für $e^{\alpha d} \gg 1$ gilt mit $e^{\alpha d} = n_e$ (Elektronenzahl der Lawine)

$$\underline{n_p = \frac{\delta}{\alpha} \cdot n_e} \tag{5}$$

$\delta/\alpha$ gibt also das Verhältnis von Photonenzahl zu Elektronenzahl für eine Lawine an.

Es soll jetzt noch untersucht werden, wie sich die Strahlung längs des Weges $x$ der Lawine verteilt. Mit der Wahrscheinlichkeit

$$dw = \frac{\delta \cdot e^{\alpha x} \cdot dx}{\frac{\delta}{\alpha} \cdot e^{\alpha d}} = \alpha \cdot e^{-\alpha (d-x)} \cdot dx \tag{6}$$

stammt ein von der Lawine emittiertes Photon aus dem Raum $x \ldots x + dx$. Der Hauptanteil der Strahlung wird also erst kurz vor der Anode emittiert. Für den mittleren Abstand $\bar{x}$ von der Kathode erhält man (für $e^{\alpha d} \gg 1$)

$$\bar{x} = \int_0^d x \cdot dw = d - 1/\alpha. \tag{7}$$

Der Schwerpunkt der Strahlung hat von der Anode den Abstand $1/\alpha$. Bei unserer Anordnung ist das rund 1 mm.

### *Messung von $\delta/\alpha$*

Die Bestimmung des Quotienten $\delta/\alpha$ erfordert zwei Messungen. Erstens muß die Zahl der Photonen einer Menge von Lawinen gemessen werden, zweitens die Zahl der Elektronen dieser Lawinen.

Damit das Licht einer Lawine überhaupt die Photokathode des SEV erreichen kann, muß sie innerhalb des „Zentralkreises" der Kathode gestartet sein. Dieser Zentralkreis ist die Projektion des Gitterfensters (Durchmesser = 10 mm) in der Anode in Feldrichtung auf die Kathode. Die Primärelektronen treten in der Mitte dieses Kreises aus der 0,5 mm Bohrung aus. Von einer Lawine, die außerhalb des Zentralkreises startet, kann praktisch kein Licht auf den SEV gelangen, da die Strahlung unmittelbar vor der Anode emittiert wird.

Sei $N_z$ die Zahl der pro Sekunde im Zentralkreis startenden Lawinen. Von diesen Lawinen geht ein Photonenstrom

$$j_p = N_z \cdot \frac{\delta}{\alpha} \cdot e^{\alpha d} \tag{8}$$

aus. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon in den SEV gelangt und dort ein nachweisbares Elektron auslöst war $\eta$. Der Strom $J_1$ im Impulsgleichrichter wird damit

$$J_1 = \varepsilon \cdot V \cdot \eta \cdot N_z \cdot \frac{\delta}{\alpha} \cdot e^{\alpha d} \tag{9}$$

($\varepsilon$ = Elementarladung, $V$ = Stromverstärkungsfaktor).

Ist $N$ die Gesamtzahl der pro Sekunde von der Kathode der Entladungsstrecke startenden Elektronen, so fließt durch diese der Strom

$$J_2 = \varepsilon \cdot N \cdot e^{\alpha d}. \tag{10}$$

Für das Verhältnis der Ströme $J_1$ und $J_2$ ergibt sich

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{N_z}{N} \cdot V \cdot \eta \cdot \frac{\delta}{\alpha}. \tag{11}$$

Solange in der Entladungsstrecke keine Nachlieferungselektronen gebildet werden, ist $N_z/N = 1$, da alle Primärelektronen genau im Zentrum der Entladungsstrecke starten. Nun können aber Nachlieferungselektronen nicht vermieden werden, da sonst die zulässige Gasverstärkung viel zu gering ist, um meßbare Photonenströme zu erhalten. Die Verteilung der Nachlieferungselektronen auf die Kathodenfläche hängt wesentlich von der Art ihrer Erzeugung ab. Die durch positive Ionen ausgelösten Elektronen starten praktisch am Ort der primären Lawine, da der mittlere Diffusionsradius sehr klein ist (einige 0,1 mm). Werden aber die Nachlieferungselektronen durch Photoeffekt an der Kathode erzeugt, so verteilen sie sich proportional zu den jeweiligen Raumwinkeln über die Kathode, wenn von der Absorption der Strahlung im Gas abgesehen wird. Der Quotient $N_z/N$ hängt also von dem Rückwirkungskoeffizienten $\mu = \gamma \cdot e^{\alpha d}$ und dem relativen Anteil der Nachlieferung durch Photoeffekt ab. Es sei $\mu = \mu_+ + \mu_p$. $\mu$ ist die mittlere Anzahl von Nachlieferungselektronen pro Lawine, wobei $\mu_+$ bzw. $\mu_p$ die durch Ionen bzw. Photonen erzeugten Elektronen betrifft; außerdem werde $\mu_p/\mu = \chi$ gesetzt. Die Funktion $N_z/N(\mu, \chi)$ wird im Anhang 2 näherungsweise berechnet. Das Ergebnis zeigt Fig. 8a.

Die räumliche Stromverteilung in einer stationären, unselbständigen Entladung, bei der die Primärelektronen an einem definierten Punkt der Kathode starten, erlaubt hiernach, Schlüsse auf die wirksamen Nachlieferungsprozesse zu ziehen. Es ist beabsichtigt, dieses Problem noch weiter zu untersuchen. Hier soll nur mit Hilfe der Funktion $N_z/N(\mu, \chi)$ die Extrapolation $\lim_{\mu \to 0} J_1/J_2$ erleichtert werden. Da $N_z/N(\mu, \chi)$ für $\mu = 0$ den Wert 1 annimmt, gilt

$$\lim_{\mu \to 0} \frac{J_1}{J_2} = V \cdot \eta \cdot \frac{\delta}{\alpha}. \tag{12}$$

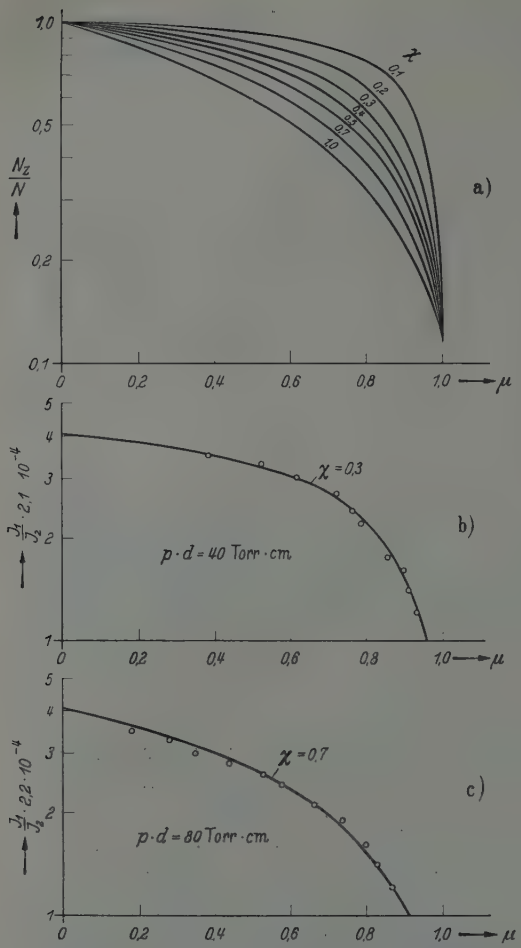



Fig. 8 a—c. a Die Funktion $N_z/N(\mu, \chi)$. b und c Meßreihen von $J_1/J_2$ bei 40 bzw. 80 Torr · cm. Durch die Meßpunkte ist die Kurve $A \cdot N_z/N(\mu, \chi)$ gelegt bei optimaler Anpassung der Konstanten $A$ und $\chi$

*Tabelle 1*

| $p \cdot d$ [Torr · cm] | $E/p$ [V/cm · Torr] | $\delta/\alpha$ | $\chi$ |
|---|---|---|---|
| 20 | 82 | 0,30 | 0,1 |
| 30 | 73 | 0,35 | 0,2 |
| 40 | 67 | 0,43 | 0,3 |
| 60 | 60 | 0,42 | 0,7 |
| 80 | 56 | 0,41 | 0,7 |
| 100 | 54 | 0,44 | 1 |
| 120 | 52 | 0,42 | 1 |

Damit kann jetzt der gesuchte Quotient $\delta/\alpha$ bestimmt werden. Fig. 8b und c zeigen Beispiele von Meßreihen bei 40 und 80 Torr · cm. Tabelle 1 gibt zusammenfassend die Meßergebnisse wieder.

Im Gebiet $E/p = 50$ bis 70 V/cm · Torr werden hiernach pro Elektron etwa 0,4 im SEV nachweisbare Photonen erzeugt. Nach höheren $E/p$-Werten nimmt diese Zahl etwas ab. Für das Produkt $\eta \cdot \delta/\alpha$ kann eine Meßgenauigkeit von etwa $\pm 10\%$ angegeben werden. Der Quotient $\delta/\alpha$ selbst ist dagegen noch mit der von $\eta$ herrührenden Unsicherheit behaftet. Die $\chi$-Werte zeigen, daß mit wachsendem Druck der Anteil des Photoeffekts an der Bildung der Nachlieferungselektronen beträchtlich zunimmt.

### *Die Wellenlänge des Lawinenlichtes*

Die Wellenlänge der Strahlung, die hier im SEV nachgewiesen worden ist, ist sicher größer als 2300 Å, da sie sonst nicht die UV-Glashülle des SEV durchdringen kann. Es muß also möglich sein, die Strahlung mit einer Quarzoptik zu photographieren. Da ein hinreichend lichtstarker Quarzspektrograph nicht

zur Verfügung stand, wird die Wellenlänge aus der Abbildungsbedingung ermittelt.

Bei der Aufnahme wird das Anodengitter scharf abgebildet. Die Gegenstandsweite bleibt fest. Da die Brennweite mit der Wellenlänge variiert, ergeben sich für die maximale Schärfe verschiedene Bildweiten. Sind $b$ und $b_0$ die Bildweiten, $f$ und $f_0$ die Brennweiten bei den zwei verschiedenen Wellenlängen $\lambda$ und $\lambda_0$, so gilt nach der Linsenformel

$$\frac{1}{b} - \frac{1}{b_0} = \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0}. \tag{13}$$

Bei einer plankonvexen Linse ist

$$\frac{1}{f} = (n-1) \cdot \frac{1}{r} \tag{14}$$

($n$ = Brechungsindex, $r$ = Krümmungsradius der Linse).

Aus diesen Gleichungen folgt

$$n(\lambda) - n(\lambda_0) = [n(\lambda_0) - 1] \cdot f_0 \cdot \frac{b_0 - b}{b \cdot b_0}. \tag{15}$$

Bei $\lambda_0 = 5780$ Å (Quecksilberlampe + Zeiss-Monochromatfilter A) wurde $b_0 = 45{,}3 \pm 0{,}2$ mm gemessen; dabei ist $n(\lambda_0) = 1{,}4593$ [5]. Bei Photo-

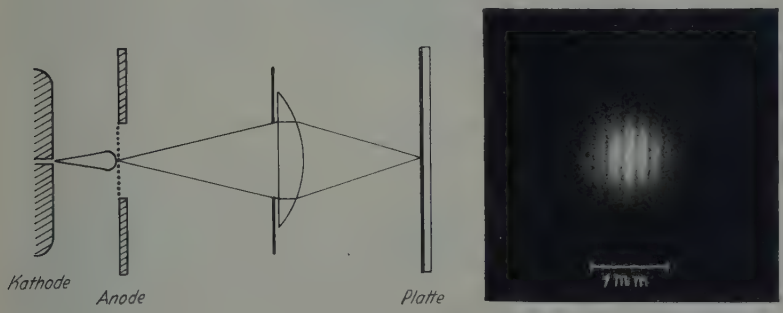



Fig. 9. Aufnahme der Lawinenstrahlung. Links die Versuchsanordnung (schematisch)

graphie mit dem Licht der Lawinen war $b = 42{,}3 \pm 0{,}2$ mm. Mit $f_0 = 25$ mm wird

$$n(\lambda) = n(\lambda_0) + 0{,}018 \pm 0{,}002.$$

Aus der Dispersionskurve für Quarzglas ergibt sich

$$\lambda = 3450 \pm 150 \text{ Å}.$$

Wir kommen so zu der Aussage, daß die im Bereich $\lambda > 2000$ Å von der Lawine emittierte Strahlung ihren Hauptteil im Gebiet 3300 bis 3600 Å hat. Fig. 9 zeigt eine Aufnahme der Lawinenstrahlung sowie schematisch die Versuchsanordnung. Die Aufnahmedaten sind: Quarzlinse f:2,5, Belichtungszeit 30 min, Perutz-Platte „Persenso" 20/10° DIN,

$j_0 = 3 \cdot 10^{-14}$ Amp, $e^{\alpha d} = 3 \cdot 10^3$, $p = 100$ Torr, $d = 1$ cm. Die Primärelektronen starten aus einem Loch von 0,5 mm Durchmesser. Die Leuchterscheinung hat einen Durchmesser von etwa 1 mm. Führt man diese Verbreiterung auf die Diffusion der Elektronen während der Lawinenlaufzeit zurück, so erhält man eine mittlere Elektronenenergie der Größenordnung 1 eV in Übereinstimmung mit den Nebelkammerbeobachtungen [8].

### V. Anwendung auf den zeitlichen Ablauf einer Gasentladung

Um die Anfangsstadien einer zündenden Entladung zu untersuchen, ist es erwünscht, jede einzelne Lawine zu registrieren. Benutzt man die Strahlung der Lawine, indem man sie auf die Photokathode eines SEV einwirken läßt, so wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mindestens ein Elektron aus der Photokathode ausgelöst, welches einen Impuls am Ausgang des SEV erzeugt. Ist $n_p$ die Anzahl der im SEV nachweisbaren Photonen einer Lawine und $\eta$ die Wahrscheinlichkeit, daß durch eines dieser Photonen ein Elektron an der Photokathode ausgelöst wird, so wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$w_0 = (1 - \eta)^{n_p} = e^{-\eta \cdot n_p} \qquad (\text{für } \eta \ll 1) \tag{16}$$

die Lawine nicht registriert. Mithin ist die Wahrscheinlichkeit für die Registrierung einer Lawine durch

$$w_1 = 1 - e^{-\eta \cdot n_p} \tag{17}$$

gegeben.

Bei der Zündspannung ist in Luft im Bereich $p \cdot d = 20$ bis 100 Torr · cm $\alpha d$ etwa 8,3; also $e^{\alpha d} = 4 \cdot 10^3$. Da $\delta/\alpha \approx 0{,}4$ ist, werden von einer Lawine im Mittel $n = 1{,}6 \cdot 10^3$ nachweisbare Photonen emittiert. In der hier benutzten Anordnung ist die Nachweisempfindlichkeit $\eta \approx 4{,}5 \cdot 10^{-6}$. Somit wird hier

$$\underline{w_1 \approx 0{,}7 \cdot 10^{-2}}.$$

In dieser Anordnung ist es also noch nicht möglich, die Einzellawine mit großer Sicherheit nachzuweisen. Ist es möglich, die Anordnung überhaupt so weit zu verbessern, daß die Einzellawine mit einiger Sicherheit nachgewiesen wird? Die Quantenausbeute betrug bei dem verwendeten SEV etwa $5 \cdot 10^{-3}$. Bei einem sehr empfindlichen SEV beträgt sie bis etwa $10^{-1}$, so daß hier eine Verbesserung um den Faktor 20 möglich ist. Der Raumwinkelanteil war hier $g_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Bei Anwendung eines Lichtleiters oder eines geeigneten elliptischen Spiegels kann der Raumwinkelanteil auf $g_1 = 0{,}05$ (entsprechend einem Öffnungsverhältnis 1:1) gebracht werden. Die Nachweisempfindlichkeit $\eta$ kann so sicher um

den Faktor 500 gesteigert werden und erreicht den Wert $\eta \approx 2{,}2 \cdot 10^{-3}$. $\eta \cdot n_p$ nimmt dann den Wert 3,5 an, womit eine Registrierwahrscheinlichkeit

$$w_1 = 0{,}97$$

erreicht wird.

*Beobachtung von Lawinenketten*

Ist der Rückwirkungskoeffizient $\mu$ nur wenig kleiner als 1, d.h. befindet man sich dicht unter der statischen Durchbruchspannung, so sind mit merklicher Wahrscheinlichkeit längere Lawinenketten zu erwarten [6]. Dabei löst die primär startende Lawine einige Nachfolgelawinen aus, die ihrerseits auch wieder Nachfolger haben usw. Das Abreißen dieser Ketten unterliegt statistischen Gesetzmäßigkeiten.

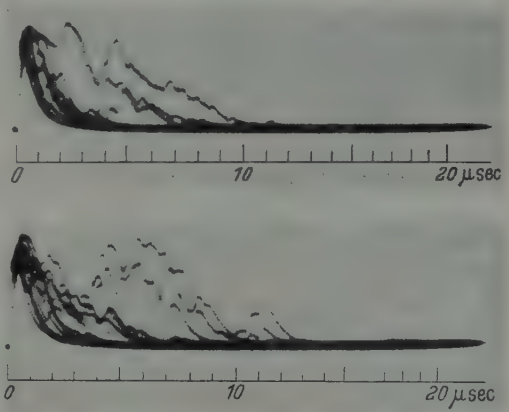



Fig. 10. Oszillogramme von Lawinenketten, hervorgerufen durch Photonachlieferung. (Luft, $p = 100$ Torr, $d$ 1 cm, $\mu$ 0,97.) Die Spannung liegt 6 V unter der Zündspannung (5400 V)

Die Beobachtung dieser Ketten ist nun mit der hier beschriebenen Anordnung trotz der geringen Registrierwahrscheinlichkeit $w_1$ von einem Prozent möglich, wenn nur der Rückwirkungskoeffizient $\mu$ hinreichend nahe bei 1 liegt. Die in Fig. 10 registrierten Lawinenketten wurden bei $p = 100$ Torr und $d = 1$ cm erzeugt. Die Spannung an der Entladungsstrecke lag dabei nur 6 V unterhalb der Zündspannung (5400 V). Dabei nimmt $\mu$ den Wert 0,97 an. Wie in [6] gezeigt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Kette von mehr als $n$ Generationen durch

$$K_n = \frac{\mu^{-1} - 1}{\mu^{-n} - 1} \tag{18}$$

gegeben. Bei $\mu = 0{,}97$ erhält man $K_{50} \approx 10^{-3}$ und $K_{100} \approx 10^{-4}$. Im allgemeinen sind also Lawinenketten von wesentlich kürzerer Dauer als z.B. 50 Generationen zu erwarten. Da aber die langen Ketten auch eine größere mittlere Lawinenzahl pro Generation besitzen, ist durch die Wahl eines entsprechend hohen Trigger-Pegels am Oszillographen eine gewisse Auswahl der langen Ketten möglich. (Sonst wird das Bild durch die vielen kurzen Ketten überstrahlt.) Wie bereits früher aus der Verbreitung der Entladung über die Entladungsstrecke festgestellt wurde,

muß bei $p = 100$ Torr wesentlich der Photoeffekt an der Kathode den Entladungsmechanismus bestimmen. Auch in Fig. 10 erkennt man, daß der Ablauf der Kette im wesentlichen innerhalb der Ionenlaufzeit sich abspielt, die Ionen also die Kathode noch nicht erreicht haben.

Die Ionenlaufzeit wird auf Grund der Messungen von VARNEY [12] abgeschätzt. VARNEY fand bei $E/p = 54$ in Stickstoff und Sauerstoff Driftgeschwindigkeiten von $8{,}8 \cdot 10^4$ cm/sec bzw. $7 \cdot 10^4$ cm/sec. In Luft ist also bei $d = 1$ cm mit einer Ionenlaufzeit von etwa 12 μsec zu rechnen.

Diese hier beschriebenen Kettenbildungen in der Umgebung der statischen Durchbruchspannung sollen mit einer verbesserten Apparatur noch weiter untersucht werden. Insbesondere soll geklärt werden, worauf die in den Oszillogrammen häufig bei etwa 4 und 10 μsec feststellbaren Einsattelungen zurückzuführen sind.

## Anhang 1

*Berechnungen zum Impulsgleichrichter.* Der Berechnung wird eine idealisierte Schaltung zugrunde gelegt. Diese besteht aus der Serienschaltung eines Widerstandes $R = 1470\,\Omega$, einer idealen Diode $D$ und eines Kondensators $C = 476$ pF. Die Kapazität $C$ entspricht der Reihenschaltung von $C_i$, $C_1$, $C_2$, $C_3$ in Fig. 5. $R$ enthält die Reihenschaltung von $R_i$ und den Durchlaßwiderständen der Dioden. Dieser liegt pro Diode zwischen 170 und 300 Ω im Verwendungsbereich. Er wird zu 235 Ω angenommen, da man dann die für die Rechnung bequeme Zeitkonstante $\tau_0 = R \cdot C = 0{,}7$ μsec erhält. Die Diode $D$ ist ideal, d.h. der Durchlaßwiderstand ist null, der Sperrwiderstand unendlich. An diese Schaltung wird die Spannung

$$u = U \cdot e^{-t/\tau} - U_g, \tag{19}$$

zur Zeit $t = 0$ gelegt. ($U$ = Impulshöhe, $U_g$ = Gegenspannung.) Die Zeitkonstante $\tau$ des Impulsabfalls ist durch das $RC$-Glied am Verstärkereingang vorgegeben und beträgt auch 0,7 μsec. Mit $\tau_0 = \tau$ erhalten wir für die Ladung $q$ auf dem Kondensator $C$ die Differentialgleichung

$$\dot{q} + \frac{q}{\tau} = \frac{C}{\tau}\,(U \cdot e^{-t/\tau} - U_g). \tag{20}$$

Setzt man zur Abkürzung

$$U_g/U = \beta$$

so erhält man mit der Anfangsbedingung $q(0) = 0$ die Lösung

$$q(t) = U \cdot C \cdot \left\{\frac{t}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} - \beta\,(1 - e^{-t/\tau})\right\}. \tag{21}$$

Da durch den eingefügten idealen Gleichrichter die Nebenbedingung $\dot{q} \geq 0$ zu erfüllen ist, erreicht $q$ den nach (21) möglichen Maximalwert

und bleibt dann konstant. Der Maximalwert wird zur Zeit $t=\tau(1-\beta)$ erreicht. Diese auf den Kondensator gebrachte Ladung wird mit $Q$ bezeichnet.

$$Q = q\big(\tau(1-\beta)\big) = U \cdot C \cdot (e^{-(1-\beta)} - \beta). \tag{22}$$

Diese Ladung fließt dann über das Galvanometer wieder ab. Es ist nun noch zu untersuchen, wie groß der Mittelwert von $Q$ ist, wenn die Impulshöhen $U$ der Verteilung

$$dW = \frac{1}{\overline{U}} \cdot e^{-U/\overline{U}}\, dU \tag{23}$$

unterliegen, durch die näherungsweise die Verteilung der SEV-Impulse beschrieben wird (s. Fig. 4). ($dW$ = Wahrscheinlichkeit, daß die Impulshöhe zwischen $U$ und $U+dU$ liegt; $\overline{U}$ = Mittelwert von $U$.) Setzt man $U/\overline{U}=x$ und $U_g/U=b$, so wird

$$Q(x) = \begin{cases} \overline{U} \cdot C \cdot \{x \cdot e^{-(1-b/x)} - b\} & \text{für } x \geq b \\ 0 & \text{für } x < b, \end{cases} \tag{24}$$

$$dW = e^{-x}\, dx \tag{25}$$

und der Mittelwert von $Q$ ergibt sich zu

$$\overline{Q} = \int_0^\infty Q(x) \cdot dW$$
$$= \overline{U} \cdot C \cdot \left\{ e^{-1} \cdot \int_b^\infty x \cdot e^{-x} \cdot e^{b/x}\, dx - b \cdot \int_b^\infty e^{-x}\, dx \right\}.$$

Es wird die Näherung $e^{b/x} \approx 1 + b/x$ eingeführt. Der Fehler im Integral bleibt für $b<0{,}1$ unter 1%. Vernachlässigt man im Ergebnis die in $b$ quadratischen Glieder, so erhält man

$$\overline{Q} = \overline{U} \cdot C \cdot e^{-1} \cdot \{1 - b(e-1)\}. \tag{26}$$

Mit den vorliegenden Werten $\overline{U}=10{,}0$ V, $C=476$ pF, $U_g=0{,}7$ V, $b=0{,}07$ folgt

$$\overline{Q} = 1{,}53 \cdot 10^{-9} \frac{\text{A sec}}{\text{Impuls}}.$$

Gemessen wurde

$$\overline{Q} = 1{,}60 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Asec}}{\text{Impuls}}.$$

Für diese Messung wurden Einzelelektronenimpulse im SEV durch schwache Bestrahlung der Photokathode erzeugt. Dabei wurde sowohl die Zahl der Impulse pro Sekunde als auch der Strom im Impulsgleichrichter gemessen.

## Anhang 2

*Berechnung der Funktion* $N_z/N(\mu, \chi)$. Die Lawinen werden nach ihrem Startpunkt auf der Kathode eingeteilt:

| | Startpunkt liegt | Lawinenzahl pro Sekunde |
|---|---|---|
| 1 | innerhalb des Zentralkreises | $N_z$ |
| 2 | außerhalb des Zentralkreises | $N - N_z$ |

Die durch Ionennachlieferung erzeugten Nachlieferungselektronen bleiben im jeweiligen Gebiet. Für die durch Photoeffekt ausgelösten Nachlieferungselektronen wird angenommen, daß sie sich im Verhältnis der Raumwinkel auf die Kathode verteilen. Der mittlere relative Raumwinkelanteil des Zentralkreises an dem Raumwinkel, den die Kathode vom Kopf einer Lawine aus darbietet, wenn diese im Zentralkreis gestartet ist, beträgt 0,24. Für Lawinen, die außerhalb des Zentralkreises starten, wird das Raumwinkelverhältnis durch das Flächenverhältnis abgeschätzt. Die Fläche des Zentralkreises ist das 0,11fache der Kathodenfläche. Ist $N_0$ die Zahl der pro Sekunde im Zentrum startenden Primärelektronen, so gelten für den stationären Zustand folgende Gleichungen:

$$N_z = N_0 + \mu_+ \cdot N_z + \mu_p\left(0{,}24 \cdot N_z + 0{,}11 \cdot (N - N_z)\right),$$

$$(N - N_z) = \mu_+ \cdot (N - N_z) + \mu_p\left(0{,}76 \cdot N_z + 0{,}89 \cdot (N - N_z)\right).$$

Mit $\mu_p = \chi(\mu_+ + \mu_p) = \chi \cdot \mu$ folgt hieraus

$$\frac{N_z}{N} = 1 - \frac{0{,}76 \cdot \chi \cdot \mu}{(1 - \mu) + 0{,}87 \cdot \chi \cdot \mu}.$$

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

[1] COSTA, H.: Z. Physik **113**, 531 (1939); **116**, 508 (1940). — [2] ELMORE and SANDS: Electronics. New York 1949. — [3] GEBALLE, R.: Phys. Rev. **66**, 316 (1944). — [4] GILLESPIE: Signal, Noise and Resolution in Nuclear Counter Amplifiers. London 1953. — [5] KOHLRAUSCH: Praktische Physik, Bd. II. Leipzig 1953. — [6] LEGLER, W.: Z. Physik **140**, 221 (1955). — [7] MASCH, K.: Arch. Elektrotechn. **26**, 587 (1932). — [8] RAETHER, H.: Z. Physik **107**, 91 (1937). — [9] RAETHER, H.: Z. angew. Phys. **7**, 50 (1955). — [10] SCHMIDT, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954). — [11] SCHWIECKER, W.: Z. Physik **116**, 562 (1940). — [12] VARNEY, R. N.: Phys. Rev. **89**, 708 (1953).

Dipl.-Phys. W. LEGLER, Hamburg,
Institut für Angewandte Physik der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 191—204 (1955)

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart

# Wirkungsgesetze schneller Elektronenstrahlen

Von

R. Glocker

Mit 6 Figuren im Text

*(Eingegangen am 25. August 1955)*

1. Ableitung von Formeln zur Berechnung der Energieabgabe von schnellen Elektronenstrahlen in verschiedenen Schichten unter Berücksichtigung der Polarisationskorrektion und der Energieverteilung im Spektrum der Sekundärelektronen.
2. Berechnung der in einer Luftionisationskammer, in einem luftäquivalenten Leuchtstoff und in einer hochverdünnten $FeSO_4$-Lösung wirksamen Elektronenenergie bei 15 MeV und Vergleich mit Messungen.
3. Theoretischer und experimenteller Anschluß der Dosismessung bei schnellen Elektronenstrahlen an die Röntgendosismessung.

## I. Stand des Problems

Vergleichende Messungen[1] der Luftionisation und der Fluoreszenz von luftäquivalenten organischen Kristallen bei schnellen Elektronenstrahlen von 3 bis 15 MeV haben gezeigt, daß bei der Bestimmung der wirksamen Energie nicht nur die Polarisationskorrektion[2] (Fermi-Korrektion) des Bremsvermögens fester Stoffe, sondern auch die verschieden große Ausnützung der schnellen Sekundärelektronen in der Meßschicht zu berücksichtigen ist. Das früher[3] benützte Rechenverfahren ist gut geeignet, das Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse zu ermitteln und die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten auf einfache Weise darzustellen. Zu diesem Zweck werden die früheren Gleichungen erweitert und in eine solche Form gebracht, daß sie für Sekundärelektronen von Röntgenstrahlen und von schnellen Elektronen gültig sind.

## II. Elektronenenergietransport durch Grenzflächen

Die in Fig. 1 in Pfeilrichtung einfallenden Primärstrahlen (Röntgenstrahlen oder monoenergetische schnelle Elektronenstrahlen) erzeugen in der Schicht von der Dicke $dx$ und der Fläche Eins eine Sekundärelektronenenergie $K\,dx$, wobei $K$ die pro Wegeinheit erzeugte Sekundärelektronenenergie bedeutet. Zur Ermittlung der Energie, welche die in dem Volumen $D$ erzeugten Sekundärelektronen in der Meßschicht $a$

[1] Breitling, G., u. R. Glocker: Naturwiss. **41**, 471 (1954); **42**, 11 (1955).
[2] Vgl. Glocker, R.: Z. Physik **136**, 367 (1953).
[3] Glocker, R.: Z. Physik **136**, 352 (1953).

abgeben, muß der Energiefluß durch die Grenzflächen $F_0$ und $F_1$ berechnet werden (mit $E_{F_0}$ usf. bezeichnet). Der weitere Index $D$ bzw. $a$ bedeutet die Herkunft der betreffenden Elektronen; die Indizes $a, D$ geben z.B. an, daß der betreffende Energiefluß sowohl von den $a$-Elektronen als auch von den $D$-Elektronen herrührt.

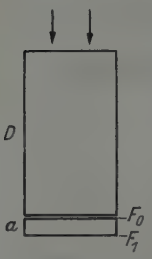


Fig. 1. Energieabgabe von Sekundärelektronen

Analog zu den früheren Berechnungen tritt in den Gleichungen das Integral

$$I = \int f(R - x)\, dx \tag{1}$$

auf. Dabei ist $x$ der Abstand des Ursprungsortes des Elektrons von der betreffenden Grenzfläche; $R - x$ ist dann die Restreichweite beim Passieren der Fläche; $f(R-x)$ ist die allgemeinste Form der Beziehung zwischen Energie und Reichweite eines Elektrons. Als Beispiel sind die Gleichungen für den speziellen Fall

$$D < R \qquad a < R \qquad (a + D) < R$$

angeschrieben:

$$E_{F_0,D} = K \int_0^D f(R - x)\, dx, \tag{2}$$

$$E_{F_1,a} = K \int_0^a f(R - x)\, dx, \tag{3}$$

$$E_{F_1,a,D} = K \int_0^{a+D} f(R - x)\, dx, \tag{4}$$

$$E_{F_1,D} = K \int_0^D f\big(R - [x + a]\big)\, dx = K \int_a^{a+D} f(R - x)\, dx. \tag{5}$$

Läßt man die Voraussetzung fallen, daß die Sekundärelektronen alle in Richtung der Primärstrahlung ausgesandt werden, so ergeben sich Ausdrücke von folgender Form

$$E_{F_0,D} = K \cdot \cos\vartheta \int_A^B f(R - x)\, dx \quad \text{usf.}, \tag{2a}$$

wobei die Grenzen der Integrale für die verschiedenen Fälle aus Tabelle 1 zu entnehmen sind. Der Winkel $\vartheta$ bedeutet die Emissionsrichtung des betreffenden Sekundärelektrons gegenüber der Primärstrahlrichtung.

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Vorschaltdicke $D$ und die Meßschicht $a$ seitlich unendlich ausgedehnt sind (z.B. flache Ionisationskammer bzw. Berandung der Leuchtstoffschicht). Die in der Meßschicht $a$

Tabelle 1. *Untere (A) und obere (B) Grenzen der Integrale in Gl. (2) bis (5).* $a' = a/\cos\vartheta \qquad D' = D/\cos\vartheta$

| | Integral für | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D' \geq R \quad a' \geq R$ $a' + D' \geq R$ | | $D' \geq R \quad a' < R$ $a' + D' \geq R$ | | $D' \leq R \quad a' > R$ $a' + D' \geq R$ | | $D' \leq R \quad a' < R$ $a' + D' \geq R$ | | $D' \leq R \quad a' < R$ $a' + D' \leq R$ | |
| | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* |
| $E_{F_0, D}$ | 0 | $R$ | 0 | $R$ | 0 | $D'$ | 0 | $D'$ | 0 | $D'$ |
| $E_{F_1, D}$ | 0 | 0 | $a'$ | $R$ | 0 | 0 | $a'$ | $R$ | $a'$ | $a' + D'$ |
| $E_{F_1, a}$ | 0 | $R$ | 0 | $a'$ | 0 | $R$ | 0 | $a'$ | 0 | $a'$ |
| $E_{F_1, a, D}$ | 0 | $R$ | 0 | $R$ | 0 | $R$ | 0 | $R$ | 0 | $a' + D'$ |

zur Wirkung* gelangende Sekundärelektronenenergie $E_w$ besteht aus drei Teilen

$$E_w = E_z - E_v + E_a. \tag{6}$$

Von der in der Schicht $a$ erzeugten Sekundärelektronenenergie

$$E_z = Ka \tag{7}$$

geht der Betrag $E_v$ „verloren"; wegen des Austritts von Sekundärelektronen aus der Schicht $a$ verbleibt nur ein Teil ihrer Energie in der Schicht. Andererseits geben die in der Vorschaltschicht $D$ entstehenden Sekundärelektronen einen gewissen Energiebetrag $E_a$ in der Schicht $a$ ab. Für die Berechnung von $E_w$ kann jede der beiden folgenden Gleichungen benützt werden

$$E_w = E_z + E_{F_0, D} - E_{F_1, a, D}, \tag{8a}$$

$$E_w = E_z + E_{F_0, D} - E_{F_1, D} - E_{F_1, a}. \tag{8b}$$

Bei ultraharten Röntgenstrahlen und bei schnellen Elektronenstrahlen gilt meist das lineare Reichweitegesetz ($R$ prop. $E$). In diesem Fall ergeben sich besonders einfache Formeln (Tabelle 2). Andererseits ist für den unteren Grenzbereich der in Betracht kommenden Sekundärelektronenenergien $R$ proportional $E^2$ (WHIDDINGTONsches Gesetz). Das Zwischengebiet läßt sich durch den Ansatz $R$ proportional $E^{1/n}$ überbrücken, wobei die Zahlenwerte von $n$ für jeden gewünschten Bereich aus Reichweitemessungen entnommen werden können. Das Integral in Gl. (1) ist dann stets direkt integrierbar. Von einer Wiedergabe der Tabelle 2 entsprechenden Gleichungen wird mit Ausnahme des praktisch

* Die Rückdiffusion der Elektronen ist nach Messungen von G. BREITLING (a. a. O.), bei den in Betracht kommenden Dicken, *mindestens* im Bereich 10 bis 15 MeV, von der Größenordnung 1% und somit vernachlässigbar.

Tabelle 2. *Energieabgabe von Sekundärelektronen bei Gültigkeit des linearen Reichweitegesetzes* ($R^* = R\cos\vartheta$)

| Fall | Voraussetzungen | $E_v/K$ | $E_a/K$ | $E_w/K$ |
|---|---|---|---|---|
| Ia | $D=0 \quad a > R^*$ | $\frac{R^*}{2}$ | 0 | $a - \frac{R^*}{2}$ |
| Ib | $D=0 \quad a < R^*$ | $a\left[1-\frac{a}{2R^*}\right]$ | 0 | $\frac{a^2}{2R^*}$ |
| IIa | $D \geq R^* \quad a \geq R^*$<br>$a+D \geq R^*$ | $\frac{R^*}{2}$ | $\frac{R^*}{2}$ | $a$ |
| IIb | $D \geq R^* \quad a < R^*$<br>$a+D \geq R^*$ | $a\left[1-\frac{a}{2R^*}\right]$ | $a\left[1-\frac{a}{2R^*}\right]$ | $a$ |
| IIIa | $D \leq R^* \quad a \geq R^*$<br>$a+D \geq R^*$ | $\frac{R^*}{2}$ | $D\left[1-\frac{D}{2R^*}\right]$ | $a-\frac{R^*}{2}+D\left[1-\frac{D}{2R^*}\right]$ |
| IIIb | $D \leq R^* \quad a < R^*$<br>$a+D \geq R^*$ | $a\left[1-\frac{a}{2R^*}\right]$ | $\frac{a}{2}\left[1-\left(\frac{a-D}{R^*}\right)\right]$ | $\frac{a}{2}\left[1+\frac{D}{R^*}\right]$ |
| IIIc | $D \leq R^* \quad a < R^*$<br>$a+D \leq R^*$ | $a\left[1-\frac{a}{2R^*}\right]$ | $\frac{aD}{R^*}$ | $\frac{a}{R^*}\left[\frac{a}{2}+D\right]$ |

Bemerkung: Im Fall IIa bzw. IIb ist Elektronengleichgewicht vorhanden.

wichtigsten Falles IIIc der Tabelle 2 abgesehen; hier ist für $R$ proportional $E^{1/n}$ nach Zusammenfassung des 2. und 3. Termes

$$E_w = Ka + K\cos\vartheta \int_A^B \frac{(R-x)^n}{R^n}\, dx, \tag{9}$$

wobei $$A = \frac{a+D}{\cos\vartheta} \quad \text{und} \quad B = \frac{D}{\cos\vartheta} \quad \text{ist.}$$

Es ist nun wegen der Kleinheit von $a$ $(R-A)$ und $(R-B)$ wenig verschieden, also $(\delta \ll 1)$

$$\frac{R-B}{R-A} = 1+\delta. \tag{10}$$

Man hat dann den Wert des Integrales im Falle des linearen Reichweitegesetzes (Tabelle 2) einfach zu multiplizieren mit dem Faktor $F(F<1)$

$$F = \left(1-\frac{A}{R}\right)^{n-1} \tag{11}$$

und erhält dann den Wert des Integrales für den Fall $R$ proportional $E^{1/n}$.

Für eine Meßschicht $a = 0{,}005$ mm und eine Vorschaltschicht $D = 0{,}1$ mm ist z. B. $F = 0{,}45$ für 10 MeV Primärelektronen und 0,2 MeV Sekundärelektronen $(n = 1{,}66)$.

In dem benützten Rechenverfahren steckt die Voraussetzung, daß die Größe $K$ unabhängig ist von der Entfernung $x$ des Entstehungsortes des Sekundärelektrons von der betrachteten Grenzfläche. Dies bedeutet, daß in gleich dicken Schichten verschiedener Tiefe der gleiche Energiebetrag an Sekundärelektronen entsteht.

Bei ultraharten Röntgenstrahlen, die mit Scheitelspannungen von mehreren Millionen Volt erzeugt werden, ist diese Voraussetzung gut erfüllt; die Abnahme der Röntgenstrahlenenergie $E_R$ innerhalb der betrachteten Schichtdicken ist vernachlässigbar klein. Es ist dann

$$K = (\sigma_A + \varkappa') E_R . \tag{12}$$

$\sigma_A$ ist der auf COMPTON-Elektronen entfallende Betrag des Streukoeffizienten und $\varkappa'$ der Paarbildungskoeffizient nach Abzug der Ruheenergien.

Bei schnellen Elektronenstrahlen ist

$$K = n \left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^* . \tag{13}$$

Dabei bedeutet $n$ die Zahl der Primärelektronen, welche die zur Strahlrichtung senkrechte Einheitsfläche durchsetzen, und $(\Delta E/\Delta x)^*$ das Bremsvermögen des betreffenden Stoffes unter Einschluß der Polarisationskorrektion. Bei schnellen Elektronenstrahlen von einheitlicher Energie ist für die in Betracht kommenden Schichtdicken

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^* = \text{const} . \tag{14}$$

Nur am Ende der Bahn ist die Bremsung pro Wegeinheit merklich größer als am Anfang.

Von einer Berücksichtigung der Streuung der Elektronen wurde abgesehen; das primäre Strahlenbündel und die betrachteten Schichten sind seitlich als unendlich ausgedehnt vorausgesetzt und ihre Tiefe ist gering, verglichen mit der Lage des Maximums der Transitionskurve[4]. Es ist daher $n$ und damit auch $K$ in Gl. (13) in erster Näherung konstant. Dies gilt um so besser, je höher die Energie der Primärelektronen ist: die entscheidenden Messungen wurden daher bei der größten verfügbaren Energie von 15 MeV ausgeführt.

### III. Sekundärelektronenausbeute in Schichten verschiedener Dicke

Zu einer zahlenmäßigen Berechnung der in Gl. (6) auftretenden Teilbeträge der in einer Schicht wirksamen Elektronenenergie muß man die Verteilung der Energie eines schnellen Primärelektrons auf die Sekundärelektronen der verschiedenen Energiestufen kennen. Eine solche Verteilungskurve ist von G. BREITLING[5] nach den Formeln von BETHE[6]

[4] Vgl. z.B. BREITLING, G., u. R. GLOCKER: Z. Naturforsch. 8a, 629 (1953).
[5] BREITLING, G.: Z. Naturforsch. (im Druck).
[6] BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil I, S. 515. 1933.

für das Wasserstoffatom bei niederen Elektronenenergien bzw. von MÖLLER[7] bei hohen Energien berechnet worden; in Fig. 2 geben die Ordinaten für die drei Primärenergien 1, 10, 100 MeV an, wieviel Prozent der Primärenergie bei vollständiger Bremsung auf Sekundärelektronenenergien $W$ entfällt, die größer sind als die Abszissenwerte*. Bei 10 MeV Elektronenstrahlen beträgt z. B. der Anteil der Sekundärelektronen mit Energien von 1 MeV oder mehr 15% der gesamten, umgewandelten Energie. Der Unterschied im Kurvenverlauf für 1, 10, 100 MeV ist relativ gering.

Es ist ferner zu beachten, daß die Emissionsrichtung der Sekundärelektronen abhängig ist von ihrer Energie $W$ und von der Energie $E$

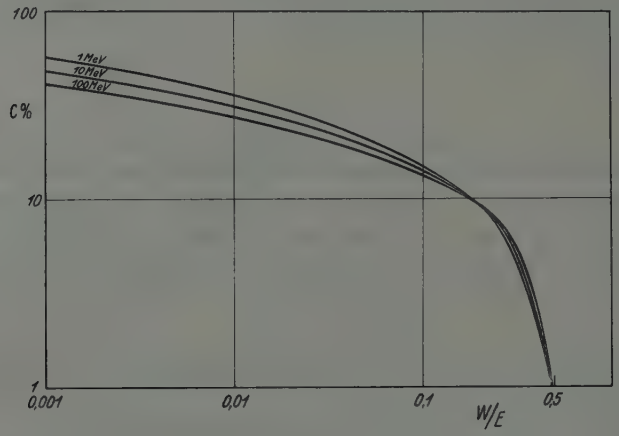



Fig. 2. Verteilung der Sekundärelektronenenergie für ein Primärelektron von 1, 10, 100 MeV

der primären Elektronen. Ist $T$ die kinetische Energie des stoßenden Elektrons und $T'$ die des gestoßenen, so ist nach MÖLLER

$$T' = T \cos^2(\vartheta^*/2) \qquad (15)$$

und

$$\operatorname{tg} \vartheta = \sqrt{\frac{2mc^2}{T + 2mc^2}} \cdot \operatorname{tg}(\vartheta^*/2). \qquad (16)$$

Der Emissionswinkel ist mit $\vartheta^*$ im Schwerpunktssystem bzw. mit $\vartheta$ im Laborsystem bezeichnet; $c$ bedeutet in Gl. (16) die Lichtgeschwindigkeit. Die in Tabelle 3 enthaltenen Zahlenwerte lassen erkennen, daß die Richtung der schnellsten Sekundärelektronen nahezu mit der der Primärelektronen übereinstimmt, während bei langsamen Sekundär-

* Das Ende der Kurve bei $W/E = 0{,}5$ ist dadurch bedingt, daß in der Theorie des Elektronenstoßes immer das langsamere Elektron als das sekundäre bezeichnet wird.

[7] MÖLLER, CHR: Ann. d. Phys. **14**, 531 (1932).

Tabelle 3. *Werte von* $1/\cos\vartheta$ *für Sekundärelektronen verschiedener Energie* ($\vartheta$ = Emissionswinkel)

| Energie $W$ eines Sekundärelektrons in MeV | Energie $E$ des Primärelektrons | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 MeV | 5 MeV | 10 MeV | 15 MeV |
| 0,005 | 10 | — | 14 | — |
| 0,01 | 6,7 | — | 9,6 | 9,8 |
| 0,04 | 3,1 | — | 5,0 | — |
| 0,075 | 2,6 | — | 3,5 | — |
| 0,10 | — | 3,1 | — | 3,2 |
| 0,30 | 1,5 | — | 2,0 | — |
| 0,50 | 1,2 | 1,5 | — | 1,6 |
| 1,0 | — | 1,3 | 1,3 | 1,4 |
| 5,0 | — | — | 1,0 | — |

elektronen sehr große Emissionswinkel gegenüber der Primärstrahlrichtung auftreten.

Zur Berechnung der in einer Meßschicht $a$ bei einer Vorschaltschicht $D$ wirksamen Elektronenenergie wird das Energiespektrum der Sekundärelektronen nach folgenden Gesichtspunkten in verschiedene Bereiche eingeteilt; zur Veranschaulichung sind Zahlenwerte für $a = 0{,}15$ mm und $D = 0{,}06$ mm (luftäquivalenter Leuchtstoff mit Abdeckung aus schwarzer Cellophanfolie) bei 15 MeV Primärelektronen beigefügt ($R' = R\cos\vartheta$ bezeichnet).

1. Bereich: $a > R'_1 \quad D \geqq R'_1$

obere Grenze $R'_{1\max} = D = 0{,}06$ mm.

Diese Reichweite haben Sekundärelektronen der Energie $W = 0{,}12_5$ MeV. Hiefür ist nach Fig. 2 $c_1 = 69\%$.

2. Bereich: $a \geqq R'_2 \quad D < R'_2$

obere Grenze $R'_{2\max} = a = 0{,}15$ mm;

zugehörige Sekundärelektronenenergie $W = 0{,}17$ MeV. Für den Bereich $0{,}12_5$ bis $0{,}17$ MeV ist $c_2 = 2\%$.

3. Bereich: $a < R'_3 \quad D < R'_3$

untere Grenze $W = 0{,}17$ MeV.

Unterteilung* des Bereiches in verschiedene Intervalle gemäß Tabelle 4.

* Die Größe der Intervalle ist an sich willkürlich; die Zahl der Intervalle muß aber groß genug sein. Durch Verfeinerung der Einteilung darf sich das Endergebnis nicht wesentlich ändern. In Gl. (17) sind die Mittelwerte der Reichweiten $R_2, R_3, \ldots$ für jedes Energieintervall einzusetzen.

Tabelle 4. *Anteile der Sekundärelektronenenergie c in % und Reichweiten der Sekundärelektronen R in mm in Wasser* ($R' = R \cos\vartheta$).

| Sekundärelektronenenergie in MeV | Primärelektronenenergie in MeV | | | | Primärelektronenenergie in MeV | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 5 | 10 | 15 | 1 | 5 | 10 | 15 |
| | $c$ % | $c$ % | $c$ % | $c$ % | $R'$ mm | $R'$ mm | $R'$ mm | $R'$ mm |
| Unter 0,1 | 86 | 74 | 70 | 68 | (max. 0,06) | — | (max. $0{,}04_7$) | — |
| 0,1 —0,25 | 8 | 7 | 6 | 6 | 0,21 | 0,18 | 0,15 | 0,13 |
| 0,25—0,5 | 6 | 5,5 | 5 | 5 | 0,92 | 0,80 | 0,65 | 0,60 |
| 0,5 —1,0 | — | 5,5 | 5 | 5 | — | 2,1 | 1,7 | 1,6 |
| 1,0 —2,5 | — | 8 | 7 | 6 | — | 7,8 | 7,3 | 7,2 |
| 2,5 —5,0 | — | — | 7 | 5,5 | — | — | 20 | 20 |
| 5,0 —7,5 | — | — | — | 4,5 | — | — | — | 32 |

Es ist dann*

$$E_w = \frac{a\,n}{100}\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)\left\{\begin{array}{l} c_1 + \frac{c_2}{a}\left[a - \frac{R_2'}{2} + D\left(1 - \frac{D}{2R_2'}\right)\right] + \\ \quad + \left(\frac{a}{2} + D\right)\left[\frac{c_3}{R_3'} + \frac{c_4}{R_4'} + \cdots\right], \end{array}\right\} \tag{17}$$

$$E_w = a\,n\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)\{\eta\}. \tag{18}$$

Im Falle des Zahlenbeispieles sind die drei Terme

$$E_w = a\,n\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)\{0{,}69_0 + 0{,}01_8 + 0{,}02_8\} = \cdots\{0{,}73_6\}. \tag{17a}$$

Die „Sekundärelektronenausbeute" $\eta$ erreicht ihren größten Wert $\eta = 1$ bei großen Überschichten $D$; der Meßschicht $a$ wird ebensoviel Energie zugeliefert als ihr verloren geht (Elektronengleichgewicht). Im allgemeinen ist $\eta < 1$, z. B. $0{,}73_6$ im Beispiel [Gl. (17a)]. Der von langsamen Elektronen mit $R' < D$ stammende Energiebetrag [Term $c_1$ in Gl. (17)] wird voll ausgenützt. Zu diesem Grundbetrag addieren sich die mit zunehmender Reichweite der Sekundärelektronen immer schlechter ausgenützten Beiträge $c_2$, $c_3$, ..., welche mit wachsender Überschichtdicke zunehmen. Da der Grundbetrag bei den praktisch vorkommenden Abmessungen der Meßschichten nicht kleiner als etwa 0,6 ist, wird der Einfluß der Zunahme der Überschicht gemildert.

Einen Überblick über die Verhältnisse bei 15 MeV Elektronen gibt die Fig. 3. Das Verhältnis $\eta/\eta_0$ ist für drei verschieden dicke Meßschichten $a$ in Abhängigkeit von den zusätzlichen Vorschaltdicken $D$ (aus dem gleichen Stoff der Dichte 1) dargestellt. Der Wert $\eta_0$ gilt für $D = 0$. In allen drei Fällen ist die Abdeckung der Meßschicht (schwarzes Cellophan

* Bei der Berechnung der mit den Messungen verglichenen $\eta$-Werte wurde die Abweichung vom linearen Reichweitegesetz für langsame Elektronen berücksichtigt; Gl. (17) soll nur als einfaches Beispiel dienen.

als Lichtschutz des Leuchtstoffes bzw. das Cellophanfenster der Ionisationskammer*) einheitlich mit $D_0 = 0{,}06$ mm angesetzt. Es sind nicht nur die Werte von $\eta_0$ verschieden, sondern auch der Anstieg der Kurven zeigt Unterschiede mit wachsendem $D$; er erfolgt umso langsamer, je dicker die Meßschicht ist. Die Absolutwerte von $\eta$ gleichen sich schon bei $D = 1$ mm nahezu an (1% Unterschied zwischen I und III).

Zur Nachprüfung der Berechnungen wurden an einem monoenergetischen Elektronenstrahlenbündel von 15 MeV vergleichende Messungen** mit Ionisationskammern und mit dünnen Schichten eines luftäquivalenten Gemisches aus 75% Anthrazen und 25% 2-Chloranthrazen bei Veränderung der Vorschaltdicken durchgeführt. Die in Fig. 4 mit Kreuzen bezeichneten Meßpunkte bei einer Leuchtstoffdicke von $a = 0{,}15$ mm und 15 MeV Elektronenstrahlen liegen auf einer Kurve, die wesentlich flacher ist als nach Fig. 3 zu erwarten war. Nun ist zu beachten, daß bei den Messungen über dem Meßkörper ein größerer von den primären Elektronen durchsetzter Luftraum sich befindet, der zahlreiche Sekundärelektronen zusätzlich in die Meßschicht emittiert. Zeichnet man nun für $a = 0{,}15$ mm die Kurven auf mit verschiedenen Parametern $D_v$, so findet man eine Kurve, welche den Meßpunkten sich gut anschmiegt (Fig. 4); hieraus ergibt sich als äquivalente Dicke der wirksamen Luftschicht $D_v = 0{,}45$ mm. Die Meßergebnisse der Ionisationskammer von 40 mm Durchmesser sind als Kreise mit Punkten in Fig. 4 eingezeichnet; die theoretische Kurve würde etwas höher liegen und die aus der Differenz der gemessenen und berechneten Ordinaten ermittelte äquivalente Luft-Vorschaltschicht ist etwas größer als beim Leuchtstoff.

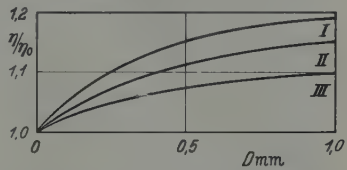



Fig. 3. Berechnete wirksame Energie $\eta$ in Meßschichten $a$ verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der Vorschaltdicke $D$ ($\eta_0$ Wert für $D = 0$). I. $a = 0{,}003$ mm; II. $a = 0{,}06$ mm; III. $a = 0{,}30$ mm. Cellophanabdeckung der Meßschicht stets $D_0 = 0{,}06$ mm

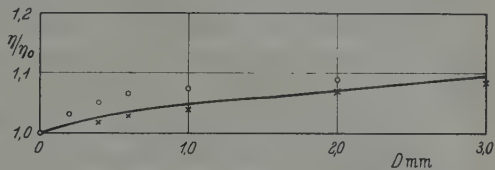



Fig. 4.
Leuchtstoffmessungen in Luft ($a = 0{,}15$ mm, $D_0 = 0{,}08$ mm) mit verschiedenen Vorschaltdicken $D$. ——— Kurve berechnet; × Messungen. (Zum Vergleich o Ionisationsmessungen)

* Bei der Berechnung einer Ionisationskammer wird die Dicke der Luftschicht auf die Dichte 1 nach dem Dichteverhältnis umgerechnet. Die Polarisationskorrektion wird später berücksichtigt (Abschnitt IV).

** Über die Einzelheiten der Meßanordnung wird von G. Breitling an anderer Stelle berichtet werden. Herrn Professor Dr. J. Becker (Czerny-Krankenhaus Heidelberg) sei für die Erlaubnis zur Benützung der Siemens-Elektronenschleuder bestens gedankt, ebenso Herrn Dipl.-Phys. C. B. von der Decken für seine Mithilfe bei den Messungen.

Der Vergleich zwischen Berechnung und Versuch ist bei der Ionisationskammer aber weniger sicher, da die Voraussetzung der seitlich unendlich ausgedehnten Meßfläche nicht so gut erfüllt ist wie bei dem Leuchtstoff.

Eine unmittelbare Bestätigung der Berechnung lieferten Messungen, bei denen die Wirkung einer Luftvorschaltschicht durch die Versuchsanordnung ausgeschaltet war: Zwischen dem Fenster der Elektronenschleuder wurde ein 120 cm langes und 18 cm weites, evakuiertes Rohr eingebaut, das auf der Austrittseite mit einem dünnen Cellophanfenster (70 mm Durchmesser) versehen war. Hinter diesem wurden stufenweise weitere Schichten $D$ eingeschaltet. Die für $D_v =$ 0,2 mm berechnete Kurve der Änderung von $\eta/\eta_0$ mit $D$ stimmt mit den Meßpunkten gut überein (Kreuze in Fig. 5), wenn man bedenkt, daß der reine Meßfehler sicher nicht kleiner ist als 1%.

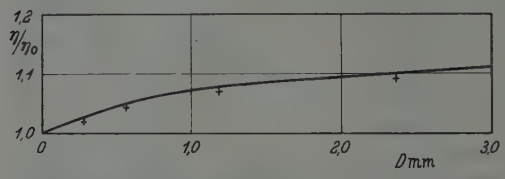



Fig. 5. Leuchtstoffmessungen am Ende des evakuierten Rohres mit Cellophanfenster $D$ ($a = 0{,}15$ mm, $D_0 = 0{,}08$ mm, $D = 0{,}2$ mm). ——— Kurve berechnet; + Meßpunkte

Für Messungen an schnellen Elektronenstrahlen ergeben sich einige Schlußfolgerungen von grundsätzlicher Bedeutung:

1. Bei einer Dickenänderung der Meßschicht allein ist bei einem monoenergetischen Strahlenbündel die Anzeige nicht streng proportional mit ihrer Dicke $a$; die wirksame Energie ist gegeben durch das Produkt $a \cdot \eta$.

2. Bei einem Vergleich zweier Meßverfahren an einem Elektronenstrahlenbündel bei Veränderung der Überschicht wird das Verhältnis der Anzeige erst dann konstant sein, wenn die Überschicht so dick ist, daß Elektronengleichgewicht eintritt.

3. Das Verhältnis der mit zwei verschiedenen Verfahren bestimmten Röntgendosen gibt nicht ohne weiteres das Dosisverhältnis bei schnellen Elektronenstrahlen richtig wieder, da die Absolutwerte $\eta_0$ im allgemeinen verschieden sind*.

Eine nähere Untersuchung dieses letzten Punktes erfordert die Mitberücksichtigung der Polarisationskorrektion des Bremsvermögens, deren genauer Betrag, wie im folgenden gezeigt wird, von der Art der Meßanordnung abhängig ist.

## IV. Die Größe der Polarisationskorrektion bei verschiedenen Meßverfahren

Das Bremsvermögen von zwei Stoffen mit gleicher chemischer Zusammensetzung ist bei Elektronen von 1 MeV und mehr verschieden, je nachdem der eine in gasförmigem, der andere in festem oder flüssigem

* Vgl. ferner Gl. (23) betr. des Einflusses von $\Delta E/\Delta x$ und $\sigma_A$.

Tabelle 5. *Bremsvermögen nach* BETHE-BLOCH *mit Polarisationskorrektion nach* STERNHEIMER

| Elektronenenergie MeV | $\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_{\text{Luft}}$ MeV/g/cm² | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_{H_2O}}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_{\text{Luft}}}$ | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_{\text{Leuchtst.}}}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_{\text{Luft}}}$ | Polarisationskorrektion $H_2O$ % | Polarisationskorrektion Leuchtst. % | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^*_{H_2O}}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^*_{\text{Luft}}}$ | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^*_{\text{Leuchtst.}}}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)^*_{\text{Luft}}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0{,}01_0$ | $19{,}61_9$ | $1{,}18_6$ | $1{,}12_1$ | 0 | 0 | $1{,}18_6$ | $1{,}12_1$ |
| 0,10 | $3{,}74_3$ | $1{,}16_0$ | $1{,}10_0$ | 0 | 0 | $1{,}16_0$ | $1{,}10_0$ |
| 1,0 | $1{,}69_2$ | $1{,}14_8$ | $1{,}08_9$ | 1,5 | 1,6 | $1{,}13_1$ | $1{,}07_2$ |
| 2,0 | $1{,}07_8$ | $1{,}14_3$ | $1{,}08_4$ | 3,1 | 3,7 | $1{,}10_7$ | $1{,}04_4$ |
| 5,1 | $1{,}84_7$ | $1{,}14_1$ | $1{,}08_2$ | 7,3 | 8,2 | $1{,}05_8$ | $0{,}99_3$ |
| 10,2 | $1{,}99_1$ | $1{,}13_9$ | $1{,}08_0$ | 9,7 | 11 | $1{,}03_0$ | $0{,}96_0$ |
| 15,3 | $2{,}08_2$ | $1{,}13_8$ | $1{,}07_4$ | 12,2 | 13,5 | $0{,}99_6$ | $0{,}93_4$ |
| 51 | $2{,}35_7$ | $1{,}13_5$ | $1{,}07_6$ | 18,5 | 19 | $0{,}92_5$ | $0{,}87_1$ |

Bemerkung: Das Zeichen * bedeutet Bremsvermögen einschließlich Polarisationskorrektion, die bei Luft bis 100 MeV vernachlässigbar ist.

Zustand vorliegt. Die nach der BETHE-BLOCH-Formel berechneten Werte sind um einen bestimmten Betrag zu vermindern[8] (Polarisationseffekt, Dichteeffekt, FERMI-Korrektion). Bei Gasen wird dieser Einfluß erst oberhalb 100 MeV merklich. Zahlenangaben des nach BETHE und BLOCH[9] berechneten Bremsvermögens und der nach den Formeln von STERNHEIMER bestimmten Polarisationskorrektion sind für Wasser und das luftäquivalente Leuchtstoffgemisch* in Tabelle 5 zusammengestellt.

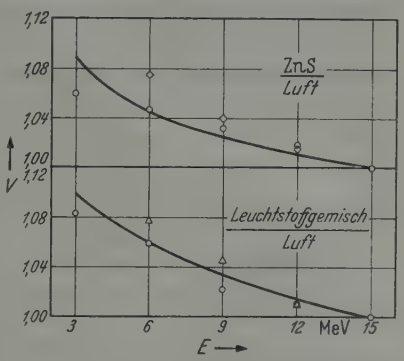



Fig. 6. Verhältnis $V$ aus Fluoreszenzlichtintensität von einem luftäquivalenten Leuchtstoff bzw. von Zinksulfid und der Luftionisation für Elektronen von 3 bis 15 MeV ($V = 1$ gesetzt für 15 MeV). —— Kurve berechnet; □, △, ○ Meßpunkte

Berechnet man nun das Verhältnis der Fluoreszenzintensität des luftäquivalenten Leuchtstoffgemisches und der Luftionisation im Bereich von 3 bis 15 MeV Elektronenstrahlen, so erhält man die im unteren Teil der Fig. 6 dargestellte Kurve[10], normiert auf den Wert bei 15 MeV. Die mit verschiedenen Anordnungen erhaltenen Meßpunkte folgen dem Kurvenverlauf. Dasselbe

* Herr Dr. R. M. STERNHEIMER hat in dankenswerter Weise die Korrektion für das Leuchtstoffgemisch selbst berechnet.

[8] FERMI, E.: Phys. Rev. **57**, 445 (1940). — HALPERN, O., u. H. HALL: Phys. Rev. **57**, 459 (1940); **73**, 477 (1948). — WICK, G. C.: Nuovo Cimento **1**, 302 (1943). — STERNHEIMER, R. M.: Phys. Rev. **88**, 851 (1952).

[9] Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Bd. 1, Teil 5, S. 338. Berlin: Springer 1952.

[10] BREITLING, G., u. R. GLOCKER: Naturwiss. **41**, 471 (1954).

gilt auch für Messungen an Zinksulfid. In erster Näherung werden also die berechneten Werte der Korrektion bestätigt. Bei näherer Betrachtung ist es aber nicht ganz richtig, den vollen Betrag der Polarisationskorrektion einzusetzen; bei der Ionisationsmessung beruht ein erheblicher Teil der Ionisation auf den Sekundärelektronen, die von den Wänden emittiert werden. Wegen der Verminderung der Bremsung durch den FERMI-Effekt wird dort weniger Primärenergie in Sekundärelektronen umgesetzt als auf der gleichen, im Dichteverhältnis umgerechneten Wegstrecke in Luft. Die Korrektion muß auf die Terme, aus denen sich die wirksame Energie [Gl. (17)] zusammensetzt, einzeln angewendet werden. Dabei genügt es, nur die primären Elektronen zu berücksichtigen; die Sekundärelektronen haben in dem betrachteten Bereich von 5 bis 15 MeV zum größten Teil Energien, die unterhalb der Grenze der Polarisationskorrektion liegen. Bei den Leuchtstoffmessungen kann, wie die Rechnung zeigt, der Wegfall der Korrektion für die Luftvorschaltschicht vernachlässigt werden. Im Endergebnis wird der volle theoretische Betrag der Polarisationskorrektion für den Leuchtstoff eingesetzt.

Am leichtesten zu korrigieren sind die Messungen, bei denen vor der Ionisationskammer bzw. vor dem Leuchtstoff sich eine Wasserschicht von genügender Dicke (4 mm) befand, so daß mit guter Näherung $\eta_\infty = 1$ ist. Für eine Luftschicht mit der äquivalenten Dicke $a = 0{,}003$ mm ist bei 15 MeV für $D = 0$ $\eta_0 = 0{,}70$. Die Differenz $\eta_\infty - \eta_0$ ist der Betrag, den die vom Wasser kommenden, in den Luftraum gelangenden Sekundärelektronen dort abgeben. Wird die Polarisationskorrektion als multiplikativer Faktor ausgedrückt, so ist für 15 MeV bei Wasser $p = 0{,}87$.

Die Sekundärelektronenausbeute einschließlich der Polarisationskorrektion ist dann bei der Ionisationskammer

$$\eta_P = \eta_0 + (\eta_\infty - \eta_0)\, p = 0{,}96 \tag{19a}$$

bzw. beim Leuchtstoff

$$\eta_P = \eta_\infty \cdot p = 0{,}87. \tag{19b}$$

Weniger genau ist der Fall der Messung in Luft zu erfassen. Die Dicke der wirksamen Luftvorschaltschicht ist für Ionisationskammer und Leuchtstoff nicht gleich; sie wurde daher bei der folgenden Rechnung nicht mitberücksichtigt. Für eine Ionisationskammer $a = 0{,}003$ mm ohne jede Wand ist $\eta_0' = 0{,}67_0$; der Beitrag der Wand ist $\eta_0'' = 0{,}03$ (zunächst ohne Polarisationskorrektion). Es ist dann

$$\eta_P = \eta_0' + \eta_0'' \cdot p = 0{,}69_6, \tag{20a}$$

während für den Leuchtstoff $\eta_0 = 0{,}76_0$ (ohne Polarisationskorrektion) ist. Somit wird

$$\eta_P = \eta_0 \cdot p = 0{,}66_1. \tag{20b}$$

Zur Kontrolle wurde die wirksame Elektronenenergie auch auf chemischem Wege bestimmt. Eine 1/1000 n wäßrige $FeSO_4$-Lösung[11] wurde in einer Plexiglasküvette, deren Vorderwand $D_0 = 0{,}5$ mm betrug, bestrahlt. Die Flüssigkeitsschicht hatte eine Dicke $a = 2{,}0$ mm. Die bei der Bestrahlung gebildete Menge $Fe^{III}$ wurde spektralphotometrisch unter Benützung der Rhodanidreaktion gemessen. Es ist für die benützte Küvette $\eta_P = 0{,}73_3$. Bei der Vergleichsmessung wurde die Ionisationskammer mit einer Plexiglaskappe von $D = 0{,}5$ mm versehen. Der entsprechende Beitrag von Sekundärelektronen wurde nach Art der Kurven in Fig. 3 zu $0{,}10_3$ berechnet, so daß sich $\eta_P = 0{,}78_4$ ergibt. Bei der Berechnung kann die Lösung wegen ihrer hohen Verdünnung wie reines Wasser behandelt werden.

Eine experimentelle Nachprüfung der Absolutwerte von $\eta$ ist schwierig und ungenau; die Kenntnis der der Ionisierungsarbeit beim Gas entsprechenden Fluoreszenzausbeute des Leuchtstoffes wäre dazu erforderlich. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch umgehen, daß das Verhältnis des Ionisationsstromes $i$ und der Fluoreszenzintensität $F$ bei schnellen Elektronenstrahlen gemessen und mit dem entsprechenden Verhältnis $F/i$ bei Röntgenstrahlen verglichen wird. Der Quotient beider Verhältniswerte ist dann aus bekannten physikalischen Daten berechenbar.

Für schnelle Elektronenstrahlen einheitlicher Energie gilt

$$\frac{F}{i} = \frac{a_F}{a_i} \cdot \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_F}{\left(\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_i} \cdot \frac{\eta_{P,F}}{\eta_{P,i}} \cdot \text{const}. \tag{21}$$

$a_F$ und $a_i$ sind die Dicken des Leuchtstoffes und der Luftschicht der Ionisationskammer. $(\Delta E/\Delta x)$ ist die Bremsung durch Stöße, berechnet nach Bethe-Bloch ohne Polarisationskorrektion. Von einer Berücksichtigung der Bremsung durch Strahlung kann abgesehen werden; es werden nur Relativwerte von leichtatomigen Stoffen mit wenig verschiedenem $Z_{\text{eff}}$ ($Z$ = Ordnungszahl) betrachtet.

Bei der Messung im Röntgengebiet ergeben sich besonders einfache Bedingungen, wenn die benützte* Röntgenstrahlung so gewählt wird, daß nur Compton-Elektronen entstehen. Dann gilt für die Anzeige im Röntgengebiet $F'$ und $i'$ die einfache Beziehung**

$$\frac{F'}{i'} = \frac{a_F}{a_i} \cdot \frac{(\sigma_A)_F}{(\sigma_A)_i} \cdot \text{const}. \tag{22}$$

Die Konstante in Gl. (22) ist die gleiche wie in Gl. (21).

* Herrn Professor Dr. H. Schinz (Zentralröntgeninstitut der Universität Zurich) sei für die Erlaubnis zur Benützung einer 400 kV Röntgenanlage bestens gedankt.

** Betr. der Bedeutung von $\sigma_A$ vgl. Gl. (12).

[11] Näheres bei G. Breitling, R. Glocker u. S. Rösinger, Naturwiss. (im Druck).

Tabelle 6. *Zahlenwerte der Größen in Gl. (23) für 15 MeV*

| | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_F}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_i}$ | $\frac{(\sigma_A/\varrho)_i}{(\sigma_A/\varrho)_F}$ | $\frac{\eta_{P,F}}{\eta_{P,i}}$ | $Q$ theoret. | $Q$ exp. |
|---|---|---|---|---|---|
| Fluoreszenz/Ionisation (in Luft gemessen) . . . . . | $1{,}07_9$ | $0{,}95_7$ | $0{,}95_0$ | 0,98 | 1,0 |
| Fluoreszenz/Ionisation (in Wasser gemessen) . . . . . | $1{,}07_9$ | $0{,}95_7$ | $0{,}90_9$ | 0,94 | 0,95 |
| | $\frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_c}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_i}$ | $\frac{(\sigma_A/\varrho)_i}{(\sigma_A/\varrho)_c}$ | $\frac{\eta_{P,c}}{\eta_{P,i}}$ | $Q$ theoret. | $Q$ exp. |
| Chemische Wirkung/Ionisation (hinter 0,5 mm Plexiglas gemessen) | $1{,}13_8$ | $0{,}90_1$ | $0{,}93_5$ | 0,96 | 0,97 |

Der Quotient aus beiden Verhältnissen ist sodann

$$Q = \frac{F/i}{F'/i'} = \frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_F}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)_i} \cdot \frac{(\sigma_A/\varrho)_i}{(\sigma_A/\varrho)_F} \cdot \frac{\eta_{P,F}}{\eta_{P,i}}. \tag{23}$$

In Tabelle 6 sind die berechneten und beobachteten Werte von $Q$ einander gegenübergestellt unter Beifügung der chemischen Werte ($C$).

Die Unterschiede zwischen Theorie und Messung sind kleiner als zu erwarten war. Die Annahmen bei der Berechnung sind ja stark vereinfacht und eine Ungenauigkeit des theoretischen Wertes $p$ der Polarisationskorrektion geht voll in das Resultat ein.

Die Gl. (23) bildet die Brücke von der Röntgendosimetrie zur Dosismessung an schnellen Elektronenstrahlen. Abgesehen von dem Einfluß der Sekundärelektronenausbeute ist die Anzeige zweier in Röntgen-Einheiten geeichter Meßverfahren im Gebiet der schnellen Elektronen nicht ohne weiteres richtig; es muß noch die Voraussetzung erfüllt sein, daß das Verhältnis der Bremsvermögen gleich ist dem Verhältnis der Compton-Absorptionskoeffizienten; sonst muß eine Verschiedenheit rechnerisch nach Gl. (22) berücksichtigt werden.

Bei einer Berechnung der Sekundärelektronenausbeute im Bereich von 5 bis 15 MeV erweist sich ihr Verhältnis für gegebene Schichtdicken von Luft bzw. Leuchtstoff als praktisch unabhängig von der Energie der Primärelektronen; werden nur Relativwerte gebildet, so hebt sich der Einfluß der Sekundärelektronenausbeute heraus. Dies erklärt den Befund in Fig. 6, daß der Gang der dort gezeigten Kurve praktisch durch die volle Polarisationskorrektion bestimmt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für manigfache Unterstützung der Untersuchungen zu danken.

Professor Dr. R. Glocker, Stuttgart,
Röntgeninstitut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 205–218 (1955)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München

# Über den Einfluß des inneren Zustands auf die Polpunktslage magnetisierter Nickeldrähte

Von

CHRISTOPH SCHWINK*

Mit 5 Figuren im Text

*(Eingegangen am 29. August 1955)*

Eine elektronenoptische Methode wird zur Untersuchung des Feldes magnetisierter Nickeldrähtchen herangezogen. Es gelingt, den Einfluß des inneren Zustands (Eigenspannungen und Textur) auf die Lage des Polpunkts der Nickeldrähtchen, der mit einer Genauigkeit von mindestens 0,025 mm bestimmt wird, nachzuweisen. Die Erscheinungen im Gebiet plastischer Deformation lassen sich mit den heutigen Vorstellungen über das plastische Verhalten polykristalliner Metalle deuten; für das Gebiet gemischt elastisch-plastischer Verformung wird eine Modellvorstellung vorgeschlagen und durch Versuche erhärtet. Sie besteht im wesentlichen in der Annahme einer gegenüber dem Stabinnern leichter verformbaren Außenschicht, deren Dicke zu größenordnungsmäßig $^3/_{100}$ mm bestimmt wird.

## 1. Einleitung

Für die folgende Untersuchung wurde die bekannte elektronenoptische Schattenmethode von MARTON[1] erweitert. Darüber wurde bereits

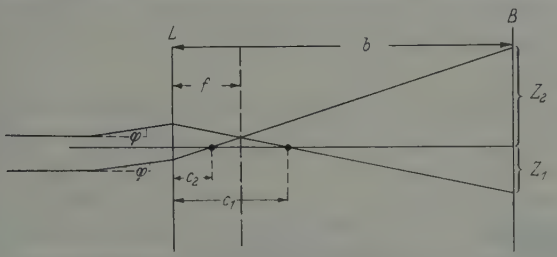



Fig. 1. Homogenes Magnetfeld vor $L$ bewirkt entgegengesetzte Schattenablenkungen $z$ zweier Objekte bei $c_1$ und $c_2$

an anderer Stelle ausführlich berichtet[2]; hier sei das Prinzip nur kurz erläutert.

Fig. 1 stellt ein elektronenoptisches System mit einer Linse $L$ dar. Ein parallel einfallendes Strahlenbündel bildet die beiden im Abstand $c_1$

* Dissertation München 1955.

[1] MARTON, L., u. S. H. LACHENBRUCH: J. Appl. Phys. **20**, 1171 (1949). — MARTON, L., J. A. SIMPSON u. S. H. LACHENBRUCH: J. Res. Nat. Bur. Stand. **52**, 97 (1954), RP 2478.

[2] SCHWINK, CH.: Optik (z. Z. im Druck).

und $c_2$ hinter $L$ befindlichen Schattendrähte, die senkrecht zur Zeichenebene stehen, auf dem Bildschirm $B$ als zwei gerade Linien ab; diese fallen zusammen, falls kein äußeres Störfeld vor der Linse vorhanden ist ($\varphi = 0$), klaffen aber im anderen Fall ($\varphi \neq 0$) um die Strecke $z_1 + z_2$ auseinander, wie es die Figur zeigt.

Das Störfeld wird durch magnetisierte Nickeldrähte hervorgerufen, die in Gegenstandsweite vor der Linse $L$ angebracht werden. Eine geeignete Objekthalterung gestattet es, die Objekte über den CURIE-Punkt zu erhitzen und beim Abkühlen von neuem mittels einer Spule zu magnetisieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Veränderungen des inneren Zustands der Nickeldrähte, wie sie z. B. durch Verformung und Glühen hervorgerufen werden können, durch Beobachtung des Feldverlaufs um die Magnete zu verfolgen und diese Zusammenhänge, soweit das möglich ist, zu klären.

## 2. Das Feld um kreiszylindrische Magnete

Das Feldbild eines zylinderförmigen magnetisierten Stabes weist auf die bekannten „Pole" hin, die, unabhängig von irgendwelchen Fernwirkungen, physikalisch folgendermaßen faßbar sind: Bewegt man sich entlang einer Mantellinie des Zylinders, so kommt man in der Nähe jedes der beiden Stabenden zu einem Punkt, wo das magnetische Feld senkrecht zur Zylinderoberfläche gerichtet ist. Die Tangentialkomponenten des Feldes parallel zur Zylinderachse zu beiden Seiten dieses charakteristischen Punktes, den wir „Polpunkt" nennen wollen, sind einander entgegengerichtet.

Diese letzte Tatsache ermöglicht eine einfache Festlegung des Polpunktes mit unserer Methode der übereinanderliegenden Schattendrähte (vgl. 1.). Man bringt bei entmagnetisiertem Objekt die Schattendrähte parallel zur Objektachse in Deckung, so daß sie im Bild knapp über dem oberen Rand des Objektdrahtes liegen (Fig. 2a). Magnetisiert man nun auf, so klaffen die beiden Schattendrähte beiderseits des Polpunktes auseinander (Fig. 2b), dieser selbst aber erscheint als Schnittpunkt der beiden verzerrten Schattendrahtbilder, da in ihm nur eine Ablenkung der Elektronen parallel zur Oberfläche des Objekts erfolgt. Wir werden dieses Verfahren im weiteren ausgiebig benützen.

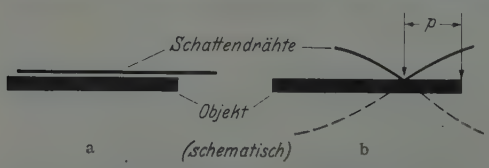



Fig. 2a u. b. a Objekt entmagnetisiert, Schattendrähte decken sich im Bild. b Objekt magnetisiert, Schattendrähte schneiden sich im Bild im Polpunkt. $p$ = Polabstand

Will man die Lage der Polpunkte berechnen, so ist dazu vor allem die Kenntnis der Magnetisierung $J$ als Funktion des Ortes $x$ in Achsenrichtung nötig. Diese Funktion $J(x)$ hängt nicht nur von Länge $2a$ und Durchmesser $2b$ der Probe, sondern außerdem entscheidend von den Eigenschaften des jeweiligen Materials ab. Denn die Magnetisierung $J$ baut sich aus der Magnetisierung der einzelnen Weissschen Bezirke auf und diese ist ihrerseits eng mit der kristallinen Struktur des betreffenden Stoffes verknüpft. Sogar zwei gleich große Zylinderstäbe ein und desselben Ferromagnetikums können einen verschiedenen Verlauf von $J(x)$ aufweisen. In den beiden Proben kann nämlich bei gleicher Größe der Kristallite und der Weissschen Bezirke einmal die Textur, zum anderen der innere Spannungszustand verschieden sein. Beide Faktoren haben großen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes, da hierdurch Vorzugsrichtungen der Magnetisierung geschaffen werden können und verbunden damit die Größe der Arbeit, die zu Änderungen der Magnetisierung nötig ist, in weiten Grenzen schwankt.

### 3. Die Messung des Polpunktes

Wir wollen versuchen, den Ort der Polpunkte so genau zu bestimmen, daß sich aus Lageveränderungen dieser Punkte Schlüsse ziehen lassen auf Änderungen des inneren Zustands, hinsichtlich Textur und Spannung, bei verschiedenen Objekten gleicher Form desselben Materials.

Die Meßgenauigkeit für die Lage eines Polpunktes hängt von mehreren Parametern ab:

1. Parameter des Schattenobjektraumes: Lage der Schattendrähte zueinander und zum Objekt, Aufladungen.

2. Parameter des Objektraumes: Stellung des Objekts im Strahl, Streufelder, Aufladungen.

3. Parameter des abbildenden Systems: Linsenfehler, Änderungen am Strahlenerzeuger, Genauigkeit der Bildschirmablesung.

Neben diesen apparativen Parametern haben wir später noch zu prüfen, ob nicht das Vorbereiten des Objekts zur elektronenoptischen Beobachtung eine Fehlerquelle für die Polpunktsmessung ist (siehe Abschnitt 4, 5).

Die Untersuchung wird mit einem Ni-Objekt aus einem Drahtmaterial der Firma *Merck* durchgeführt. Das Objekt von 0,5 mm Durchmesser und rund 20 mm Länge ist auf einem der schon erwähnten heizbaren Objekthalter angebracht. Die Feldspule, die das Objekt bis auf ungefähr 3 mm des Endes, das beobachtet wird, umgibt, erlaubt durch Stromstöße ein Auf- bzw. Ummagnetisieren. Gemessen wird mit der am Leuchtschirm angebrachten Meßvorrichtung stets der Abstand vom Polpunkt zur Endfläche des Objekts, den wir im folgenden als

„Polabstand $p$" bezeichnen (Fig. 2b). Er erscheint in 8facher Vergrößerung als Strecke von rund 7 mm.

Die Diskussion der oben genannten Parameter ergibt nun, daß sich bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln der Polabstand $p$ im Schattenbild auf mindestens $\pm 0{,}2$ mm genau reproduzierbar angeben läßt. Das bedeutet, daß der Polpunkt auf dem rund 20 mm langen Objekt mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}025$ mm festgelegt ist.

## 4. Grundversuch

Bevor in den folgenden Abschnitten die Versuche beschrieben werden, die einen Zusammenhang zwischen der Polpunktslage und dem inneren Zustand des Materials aufzeigen, wird ein Grundversuch durchgeführt, der Überlegungen aus dem Vorangegangenen erhärtet und der uns darüber hinaus für alles Weitere wichtige Aussagen liefert.

Ein Reinnickeldraht von 0,5 mm Durchmesser wird zunächst bei über 800° C sorgfältig ausgeglüht (vgl. Abschnitt 5). Darauf wird er zu einem zylinderförmigen Objekt von 20 mm Länge zurechtgefeilt. Für den Polabstand $p$ beider Stabenden wird derselbe Wert gefunden. Nunmehr wird weiterhin $p$ nur mehr an einem Stabende gemessen, während das Objekt am anderen, unbeobachteten Ende in Stufen von rund 2 mm nach und nach auf 8 mm verkürzt wird. Trägt man die $p$-Werte gegen die zugehörigen Stablängen $l$ auf, so erhält man sehr gut eine Gerade, deren Verlängerung durch den Nullpunkt geht (Fig. 3). Dieses Ergebnis erlaubt mehrere Schlüsse:

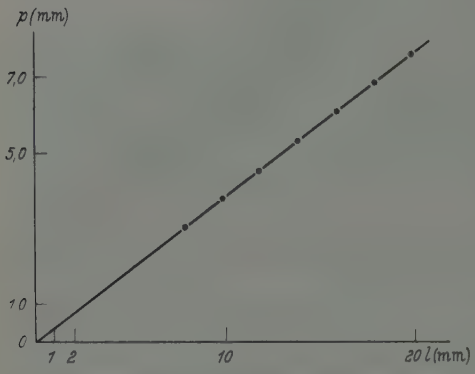


Fig. 3. Polabstand $p$ eines Zylinderstabes gegen dessen Länge $l$

1. Die Magnetisierung des ganzen Objekts trägt zur Festlegung des Polpunktes bei — wie es nach unseren allgemeinen Überlegungen sein muß — und nicht etwa nur die nähere Umgebung des beobachteten Stabendes.

2. Die Abweichung der Meßpunkte vom geraden Verlauf ist sehr gering, an keiner Stelle größer als $\pm 0{,}1$ mm. Das ist eine indirekte Bestätigung der in Abschnitt 3 angegebenen Meßgenauigkeit für $p$.

3. Die Tatsache, daß sich als $p-l$-Kurve eine Gerade ergibt, bedeutet, daß die Änderung des Entmagnetisierungsfaktors im

untersuchten Längenbereich der Proben nicht in Erscheinung tritt. Das ist so einzusehen:

Bei Verkürzung der Objekte nimmt das entmagnetisierende Feld zu und seine Wirkung, falls eine solche vorhanden wäre, bestände darin, daß sich der Anteil der freien Belegungen auf der Mantelfläche des Zylinders gegenüber denen der Zylinderendflächen vergrößert. Das heißt aber, der Polpunkt müßte sich etwas gegen die Stabmitte hin verschieben, so, daß das Verhältnis zwischen Polabstand und Objektlänge zunimmt und nicht konstant bleibt, wie es beobachtet wird. Die Zunahme des entmagnetisierenden Feldes durch die Stabverkürzung ist also so gering, daß dadurch die Magnetisierung der einzelnen Bereiche nicht geändert wird.

4. Der Entmagnetisierungsfaktor hängt bei Zylinderstäben bestimmter konstanter Suszeptibilität nur vom Verhältnis deren Länge zu ihrem Durchmesser ab[3].

In obigem Grundversuch wurde dieses Verhältnis von 40 auf 16 verkleinert, ohne daß die damit verbundene Änderung des Entmagnetisierungsfeldes sich bemerkbar machte. Es scheint daher der Schluß erlaubt, daß sich eine Änderung des entmagnetisierenden Feldes auch dann nicht geäußert hätte, wenn sie durch eine Änderung der Dicke der Zylinderstäbe bei konstanter Stablänge entstanden wäre. Diese Feststellung ist für die kommenden Versuche wichtig, wo durch Recken der Proben deren Durchmesser etwas verkleinert wird, so, daß dadurch $l/d$ bis um den Faktor 1,05 vergrößert wird. Dies ist aber eine verschwindend kleine Änderung verglichen mit der oben betrachteten, wo derselbe Faktor Werte bis zu 2,5 erreicht.

5. Die Feststellung von Punkt 1, wonach keineswegs allein die nähere Umgebung des beobachteten Stabendes für die Lage des Polpunktes maßgebend ist, läßt die Vermutung berechtigt erscheinen, daß das Glattfeilen des Zylinderendes einen vernachlässigbaren Einfluß auf die $p$-Messung hat. Denn durch das Feilen dürften nur in einer Schicht von der Tiefe weniger Körner Spannungen im Material erzeugt werden und dadurch wird eine Größe, die von dem Stabmagneten in seiner gesamten Ausdehnung abhängt, sicher nicht erheblich beeinflußt.

Diese Aussage läßt sich noch weiter stützen. Dazu wird ein Nickeldraht auf die gewünschte Länge zugefeilt und dann erst, ebenso wie es im obigen Versuch geschah, sorgfältig ausgeglüht. Der Wert des Polabstandes, der für dieses Objekt gemessen wird, ändert sich nun nicht, wenn das bereits beobachtete Ende weiter ($\leq {}^1/_{10}$mm) abgefeilt (auch kleinste Verbiegungen sind dabei zu vermeiden) und dann wieder untersucht wird.

[3] Würschmidt: Die Theorie des Entmagnetisierungsfaktors, 1925.

### 5. Der Einfluß des Reckens auf die Pollage

Es ist bekannt, daß viele magnetische Eigenschaften spannungsabhängig sind, d.h. das Wirken äußerer Spannungen oder innerer, sog. Eigenspannungen, ändert bestimmte magnetische Größen in charakteristischer Weise[4]. Man kann umgekehrt aus diesen magnetischen Größen quantitativ den Spannungszustand eines Stoffes erfassen, wie das KERSTEN in einer Reihe bekannter Arbeiten gezeigt hat[5–8]. Die Empfindlichkeit der magnetischen Methoden zur Ermittlung von Spannungen und Fließvorgängen in einem Material ist sogar in manchen Fällen[9] weit höher als die der röntgenographischen Methoden[10].

Daß Spannungen überhaupt die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes beeinflussen können, hängt eng zusammen mit der Erscheinung der Magnetostriktion. Die Spannungsenergie wird im wesentlichen gegeben durch den Betrag von $\lambda \cdot \sigma$, wo $\lambda$ die Magnetostriktionskonstante und $\sigma$ die Spannung ist. Überschreitet die Spannungsenergie die Größe der Kristallenergie $U$ des betreffenden Materials, so werden die Spannungen die Lage des magnetischen Vektors in den Bereichen mehr und mehr bestimmen.

Bei positiver Magnetostriktion stellt er sich dann in die Richtung der Zugspannungen, bei negativer in die der Druckspannungen.

Daraus folgt, daß die Spannungsempfindlichkeit bei solchen ferromagnetischen Substanzen besonders hoch ist, die eine kleine Kristallenergie $U$ und eine große Magnetostriktion $\lambda$ besitzen. Das ist beispielsweise bei Nickel der Fall, das eine Kristallenergie von 5000 erg/cm$^3$ und ein mittleres $\lambda = -36 \cdot 10^{-6}$ besitzt. REIMER[15] zeigte, daß diesen Werten eine formale Eigenspannung von 1,7 kg/mm$^2$ entspricht. Bringt man also Eigenspannungen von dieser Größe — oder höhere — in vorher ausgeglühtes Nickel, so ist zu erwarten, daß sich die Richtung ändert, in der die einzelnen Bereiche magnetisiert sind und das kann eine Änderung des Magnetisierungszustandes der Probe im ganzen bedeuten. Für die Zylinderstäbe, die wir untersuchen wollen, heißt das, daß sich der Polpunkt verschieben sollte, wenn sich die mittlere Verteilung der Magnetisierungsrichtungen auf die einzelnen Körner ändert.

Der innere Zustand eines ferromagnetischen homogenen Materials hängt nun neben Eigenspannungen noch von seiner etwaigen Kristalltextur ab. Eine solche entsteht z.B., wenn der Stoff eine plastische

[4] Siehe z.B. BOZORTH: Ferromagnetism, Kap. 13. New York: v. Nostrand Comp. 1951.

[5] KERSTEN, M.: Z. Physik **71**, 553 (1931).

[6] KERSTEN, M.: Z. Physik **76**, 505 (1932).

[7] KERSTEN, M.: Z. Physik **82**, 723 (1933).

[8] KERSTEN, M.: Z. Physik **85**, 708 (1933).

[9] Zum Beispiel FÖRSTER u. STAMBKE: Z. Metallkde. **33**, 97 (1941).

[10] Siehe z.B. GLOCKER: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 1949.

Verformung hinreichender Größe erleidet, so daß sich die Kristallite in bestimmter Weise zur verformenden Kraft einstellen. Auch von dieser Seite der Texturausbildung ist also eine Einwirkung auf den Polabstand durchaus vorstellbar.

Es interessiert daher zunächst, ob sich Eigenspannungen und Textur in Nickeldrähten in der Lage des Polpunktes ausdrücken. Dazu wird ein Satz von Nickeldrähten von 0,5 mm ⌀ und 7 bis 8 cm Länge bei rund 850° C zwei Stunden lang geglüht und dann langsam abgekühlt. Da das Glühen im allgemeinen nicht im Vakuum oder in Schutzgas vorgenommen werden konnte, findet Oxydation statt und die Drähte überziehen sich dabei mit einer dünnen Nickeloxydhaut. Ob und inwieweit dadurch die Versuchsergebnisse gegenüber reinem Nickel beeinflußt werden, läßt sich nicht sicher sagen; wir wollen daher unsere Aussagen ausdrücklich auf das verwendete Material beschränken, werden aber sehen, daß spätere Ergebnisse darauf hinweisen, daß die Erscheinungen bei nichtoxydierten Nickeldrähten mindestens qualitativ dieselben sein dürften (vgl. Abschnitt 7).

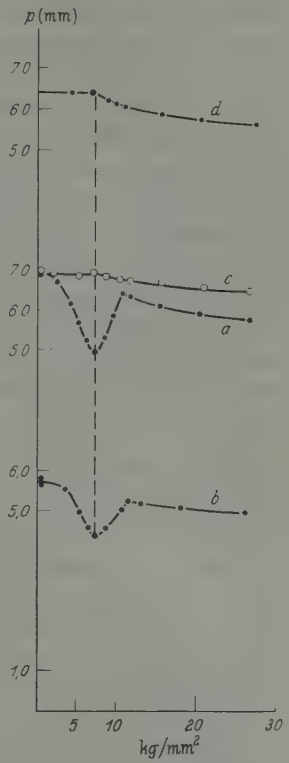



Fig. 4a—d. Polabstände gegen vorangegangene Reckbeanspruchung. a Kurz nach Entfernung der Recklasten, Objektlängen 18 mm; b kurz nach Entfernung der Recklasten, Objektlängen 14 mm; c nach dem Recken Nachglühung bei 700° C, Objektlängen 18 mm; d nach dem Recken längere Lagerung bei Zimmertemperatur, Objektlängen 18 mm

Die geglühten Drähte werden im freien Zug mehrere Stunden mit verschiedenen äußeren Belastungen gereckt. Dann werden aus ihrem mittleren, homogen verformten Teil Objekte von 18 mm Länge ausgeschnitten und zurechtgefeilt und anschließend auf ihren Polabstand untersucht. In Fig. 4a sind nun die Polabstände $p$ in Millimetern, wie sie auf dem Leuchtschirm ausgemessen werden, gegenüber den vorher angewendeten äußeren Belastungen in kg/mm² aufgetragen. Die erhaltene Kurve 4*a* zeigt ein stark ausgeprägtes Minimum bei rund 7,0 kg/mm² und fällt über rund 11 kg/mm² mit zunehmender äußerer Last langsam ab.

Um dieses Ergebnis zu sichern, wurde die Kurve mehrmals reproduziert und außerdem eine Meßreihe durchgeführt, bei der kürzere Objekte von nur 14 mm Länge verwendet wurden. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Grundversuch von Abschnitt 4 und ergibt Kurve *b*,

die unter der ersten Kurve *a* liegt, aber unverändert das Minimum bei 7,0 kg/mm² besitzt und den zu *a* analogen Verlauf hat.

Der gesuchte Einfluß des inneren Zustands auf den Polabstand ist damit deutlich nachgewiesen. Er ist in obigen Kurven so gut zu verfolgen, daß wir gleich die naheliegende Frage stellen, ob das charakteristische Minimum mit der Ausbildung einer Textur zusammenhängt, oder ob es die Folge eines Eigenspannungszustandes ist, der sich in dem betreffenden Belastungsbereich in den Proben ausbildet.

Dazu glühen wir die Objekte, mit denen wir Kurve 4*a* gewannen, noch einmal nach, diesmal bei ungefähr 700° C, um eine Rekristallisation zu vermeiden[11]. Nach BITTEL[12] ist diese Temperatur bereits ausreichend, um Eigenspannungen, wie sie sich in der Größe der Koerzitivkraft äußern, zu beseitigen. Messen wir wieder den Polabstand, so ergibt sich jetzt Kurve 4*c*; das Minimum ist verschwunden, es erscheint nur mehr als diejenige Stelle, von der ab $p$ langsam abnimmt. Der Verlauf der Kurve bei hohen Belastungen liegt zwar absolut über dem von Kurve 4*a*, ist aber praktisch parallel dazu.

Uns genügt es hier, aus dem beschriebenen Versuch folgern zu können, daß das Minimum von Kurve 4*a* bei rund 7,0 kg/mm² tatsächlich auf einen Eigenspannungszustand zurückzuführen ist.

Dasselbe Ergebnis wurde noch auf eine andere Weise erhalten, als an Objekten, die ebenfalls Kurve 4*a* reproduzierten, nach rund $1^1/_2$ Monaten noch einmal die Polabstände gemessen wurden. Die Objekte lagerten in der Zwischenzeit bei Zimmertemperatur und waren in keiner Weise behandelt worden. Das Ergebnis dieser Messung deckt sich nahezu mit dem des vorigen Versuchs (Fig. 4d). Diese Beobachtung ist deshalb erwähnenswert, weil sie zeigt, daß der Eigenspannungszustand in den frisch gereckten Drähten, der das Minimum hervorruft, bereits durch Erholungsvorgänge bei Zimmertemperatur verschwindet.

Um womöglich zu einem Verständnis des Verlaufs der bisher gewonnenen $p - P$-Kurven zu gelangen, scheint es wünschenswert, durch Röntgenbeugungsaufnahmen festzustellen, ob durch das Recken mit größeren Belastungen in den Objekten eine Textur entsteht oder eine bereits vorhandene Textur noch stärker ausgeprägt, vielleicht auch geändert wird. Die Aufnahmen wurden mit Cu$K_\alpha$-Strahlung ausgeführt. Es stellt sich heraus, daß bei Nickel schon in ausgeglühtem Zustand zwei, allerdings sehr schwache, Texturen nach der [111]- und [100]-Richtung vorliegen, die auch durch die stärksten angewandten Ver-

[11] Siehe z. B. BURGERS: Rekristallisation, in MASING-Handbuch, Bd. III, Teil 2, Tabelle S. 448.

[12] BITTEL, H.: Ann. Phys. (5) **31**, 219 (1938); (5) **32**, 608 (1938).

formungen nur gerade merklich verstärkt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit bereits länger bekannten und gut gesicherten Ergebnissen eingehender Versuche zu dieser Frage.

## 6. Deutung der bisherigen Meßergebnisse

### *a) Die plastische Verformung*

Die Zugspannung, die nötig ist, um in einem bestimmten Korn Gleitung hervorzurufen, hängt von der Orientierung der Gleitebenen und Gleitrichtungen in diesem Korn gegenüber der in den Nachbarkörnern ab. Jedes Korn hat damit seine eigene Streckgrenze und während eine äußere Last wirkt und plastische Dehnung hervorruft, werden daher die Körner mit niedrigerer Streckgrenze mehr abgleiten als diejenigen mit höherer, die daher ihrerseits stärker elastisch gespannt werden. Bei Entfernen der äußeren Last werden dann umgekehrt die Körner mit niedriger Streckgrenze von den elastisch stärker beanspruchten etwas zusammengedrückt, diese selbst aber behalten eine kleine Zugspannung zurück, die so groß ist, daß die Summe der Spannungen über irgendeinen Querschnitt der Probe verschwindet.

Diese Vorstellung wurde von GREENOUGH[13] theoretisch ausgebaut und durch Versuche mit Röntgenbeugung gestützt. Auf der Theorie von GREENOUGH fußend, verglichen KAPPLER und REIMER[14] die aus der röntgenographischen Linienverschiebung ermittelten Eigenspannungen zweiter Art mit den magnetisch aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit nach KERSTEN[5–8] bestimmten und zeigten, daß beide Werte für Nickel gut übereinstimmten oberhalb einer Belastung von $\sigma = 12\,\mathrm{kg/mm^2}$[15].

Versuchen wir nun, aus dem beschriebenen Spannungszustand der Körner nach plastischer Verformung Folgerungen für die Polpunktsmessungen zu ziehen. Beim kubisch flächenzentrierten Nickel sind die (111)-Ebenen die Gleitebenen. Körner, bei denen diese Ebenen achsenparallel sind, stehen also nach der Verformung unter Druck in Achsenrichtung, solche, bei denen diese Ebenen senkrecht zur Achse sind, stehen nach der Verformung unter Zug in Achsenrichtung. Die sehr schwache [111]-, [100]-Textur, die nach den Röntgenaufnahmen vorhanden ist, wollen wir vernachlässigen, also eine isotrope Bereichverteilung annehmen. Nun ist bei Nickel für Temperaturen unterhalb 200° C [111] die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, die Magnetostriktion ist stets negativ, so daß sich der Magnetisierungsvektor in Richtung der Stauchung einstellt.

[13] GREENOUGH, G. B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 556 (1949).
[14] KAPPLER, E., u. L. REIMER: Naturwiss. **40**, 523 (1953).
[15] REIMER, L.: Z. angew. Phys. **6**, 489 (1954).

In Bereichen, deren [111]-Richtung mehr oder weniger senkrecht zur Objektachse steht, wird daher infolge des Drucks in Achsenrichtung der Magnetisierungsvektor in eine [110]- bzw. [100]-Richtung gedreht, die einen möglichst kleinen Winkel mit der Stauchungsrichtung einschließt. Das bedeutet eine Erhöhung der Magnetisierung in Achsenrichtung.

Umgekehrt wird in Bereichen, deren [111]-Richtung mehr oder weniger achsenparallel liegt, infolge der Zugspannung in Achsenrichtung der magnetische Vektor sich annähernd radial einzustellen suchen. Da nun vor der Verformung diese letzteren Bereiche wegen der Wirkung des entmagnetisierenden Feldes nicht alle gleichsinnig magnetisiert waren, wird durch die Zugspannung die schwächende Wirkung derjenigen Bereiche, deren Magnetisierungsvektor der Remanenzmagnetisierung entgegengerichtet war, aufgehoben. Dagegen wird die Magnetisierung der übrigen Bereiche in Achsenrichtung durch den Zug natürlich verringert.

Die Gesamtmagnetisierung der [111]-achsenparallelen Bereiche wird aber auf diese Weise durch die Zugwirkung weniger geschwächt als die der [111]-achsensenkrechten durch die Druckwirkung erhöht wird. Im ganzen ist demnach zu erwarten, daß nach der Verformung mehr Bereiche in Achsenrichtung gleichsinnig magnetisiert sind als vorher, so daß der Polpunkt etwas nach dem Stabende hin wandert. Genau das zeigen die Kurven von Fig. 4.

Nehmen wir an, daß bis zum Verschwinden des Eigenspannungszustandes, der das charakteristische Minimum hervorruft, die Eigenspannungen infolge plastischer Verformung sich nicht oder nur unwesentlich ändern, dann können wir aus Kurve 4*d* die Streckgrenze für Nickel zu rund 7,0 kg/mm² ablesen. Diese Folgerung wird noch erheblich an Sicherheit gewinnen durch die folgende Untersuchung der Frage, wie überhaupt das Minimum bei der Nickelkurve zustande kommt.

### *b) Das elastisch-plastische Zwischengebiet*

Der Verlauf der $p - P$-Kurve Fig. 4a zeigt, daß die Polabstandswerte $p$ bereits zum Minimum hin abzufallen beginnen bei äußeren Belastungen, die noch weit unter der Streckgrenze des polykristallinen Materials liegen. Ab $P = 1{,}8 \pm 0{,}3$ kg/mm² läßt sich der Einfluß des Reckens feststellen und bei $7{,}1 \pm 0{,}2$ kg/mm² wird das Minimum erreicht. Dieser Bereich paßt sich gut einem Ergebnis von DEHLINGER und SCHOLL[16] an. Diese Autoren haben eine Änderung der Remanenz $\Delta I_r$ durch eine vorausgegangene, aber wieder weggenommene Belastung $P$ beobachtet, derart, daß $I_r$ ab $P = 1{,}3$ kg/mm² wächst und oberhalb $P = 6{,}5$ kg/mm² konstant bleibt. Die Streckgrenze des Nickelvielkristalls

[16] DEHLINGER, U., u. H. SCHOLL: Z. Metallkde. **44**, 136 (1953).

wurde von ihnen zu 7 kg/mm² bestimmt. Zur Deutung ihrer Beobachtung heben DEHLINGER und SCHOLL zwar hervor, daß in dem fraglichen Belastungsbereich gemischt plastisch-elastische Verformung stattfindet, halten es jedoch nicht für wahrscheinlich, daß die dabei wachsenden Spannungen zweiter Art die Ursache der Remanenzzunahme sind, sondern sehen diese Ursache eher in den mit dem Gleiten nach einzelnen Gleitrichtungen verbundenen Gitterdrehungen.

Wenn wir demgegenüber an unserem Ergebnis festhalten wollen, daß ein Eigenspannungszustand für die Ausbildung des Minimums der $p - P$-Kurven verantwortlich ist, so müssen wir auf die Fragen eingehen, wie es zum Aufbau dieses Spannungszustands kommen kann, wie sich seine Größe verstehen läßt, die sich in der großen Änderung des Polabstands $p$ ausdrückt und wie schließlich der Abbau des Spannungszustands und damit ein Anwachsen von $p$ jenseits des Minimums erfolgt, bis die Kurve in den leichten Abfall bei höheren plastischen Verformungen einmündet.

In Abschnitt a) wurde das Zustandekommen von Eigenspannungen nach vorhergegangener plastischer Verformung auf die Verschiedenheit der Streckgrenze in den verschiedenen Kristalliten zurückgeführt (vgl.[13]). Daneben wurde vor allem noch folgende andere Deutungsmöglichkeit der Entstehung von Eigenspannungen ins Auge gefaßt: Es könnte sein, daß die Oberfläche der Probe eine kleinere Streckgrenze besitzt als das Innere, so daß nach plastischer Verformung durch Recken Oberfläche und Inneres der Probe sich in entgegengesetztem Spannungszustand befinden. BOLLENRATH, HAUK und OSSWALD[17] glaubten dies durch röntgenographische Spannungsuntersuchung an unlegiertem Flußstahl zu bestätigen.

Wenn wirklich die Streckgrenze der Kristallite an der Oberfläche einer Probe kleiner ist als in deren Innerem, dann sollte sich dies gerade bei kleinen äußeren Belastungen unterhalb der polykristallinen Streckgrenze bemerkbar machen, weil dabei der Kern der Probe noch unbeeinflußt bliebe. Das würde heißen, daß sich bei solchen Belastungen in einer Außenzone der Probe ein Zug—Druck-System zwischen den Kristalliten aufbauen würde, ähnlich dem, wie es GREENOUGH in seiner Theorie der Eigenspannungen nach plastischer Verformung annimmt[13]. Der Kern der Probe bliebe dabei entweder ganz spannungsfrei oder stünde allenfalls unter einem kleinen Zug. Es gäbe jetzt aber im Gegensatz zu Früherem stets Kristallite, bei denen, während die äußere Last wirkt, noch überhaupt keine Gleitung einsetzt, die also nur besonders hoch verspannt werden und nach Entfernung der Last ihre Nachbarkörner, soweit diese abgeglitten sind, entsprechend stark zusammendrücken.

[17] BOLLENRATH, HAUK u. OSSWALD: VDI-Zeitschr. **83**, 129 (1939).

Die Grenze dieser Druckzunahme würde dadurch gegeben, daß die äußere Last die Streckgrenze erreicht. Von da an gleiten dann alle Körner und das Eigenspannungssystem in der Mantelzone der Probe nimmt wieder ab, während das plastische Spannungssystem, wie es in a) geschildert wurde, sich aufbaut.

Damit wäre das Zustandekommen des Minimums leicht verständlich. Analog wie in Abschnitt a stehen in der Probe diejenigen Körner der Mantelzone unter Druck, deren Gleitebene parallel (oder nahezu) zur Zugrichtung, dagegen unter Zug in Achsenrichtung diejenigen, deren Gleitebenen senkrecht zur Zugrichtung gerichtet sind. Auf letztere wird außerdem ein allseitiger Druck ausgeübt, der sich aus dem Zug durch Multiplikation mit der POISSON-Zahl ergibt ($\mu_{Ni} = 0{,}28$). Da nun die äußeren Belastungen sehr klein sind, höchstens von der Größe der Streckgrenze, ergeben sich für den allseitigen Druck in den betrachteten Kristalliten Werte, die nicht groß sind gegenüber der Kristallenergie $U$ (vgl. Abschnitt 5). In diesen Körnern wird also der magnetische Vektor nach wie vor in Achsenrichtung liegen. Die unter dem achsialen Druck stehenden Körner werden dagegen ihre Magnetisierung möglichst parallel zur Achsenrichtung einzustellen suchen. Es kommt auf diese Weise eine erhebliche Vergrößerung der Zahl von gleichsinnig in Achsenrichtung magnetisierten Bereichen zustande, was sich in einer entsprechenden Verkleinerung des Polabstandes ausdrücken muß. Damit läßt sich auch die Größe des gefundenen Minimums qualitativ befriedigend verstehen.

## 7. Ätzversuche

Zur Erhärtung der eben gegebenen Deutung für das Auftreten des Minimums liegt folgender Versuch nahe: Im Vakuum ausgeglühter ($T > 800°$ C, wurde $^3/_4$ Std aufrechterhalten und dann langsam erniedrigt) Nickeldraht wird in geglühtem Zustand und nach Einwirkung einer Reckspannung von der Größe der Streckgrenze unter stufenweisem Abätzen auf seinen Polabstand hin untersucht. Dieser dürfte sich dann beim nur geglühten Material nicht ändern — vorausgesetzt, die Textur ist über den ganzen Querschnitt dieselbe — beim gereckten sollte er mit fortschreitendem Abätzen zunehmen, wobei in beiden Fällen von der Änderung des entmagnetisierenden Feldes mit abnehmendem Objektdurchmesser abgesehen ist (vgl. Abschnitt 4).

Von den in ausgeglühtem Zustand beobachteten Objekten zeigten die meisten das erwartete Verhalten (Fig. 5, Form *a*); einige wichen davon ab, was auf Mängel bei der Glühung zurückgeführt wird. Die mit rund 7,0 kg/mm² gereckten Drähte lieferten durchwegs Kurven von der Form *b*. Schließlich wurde noch ein Draht mit rund 24 kg/mm² gereckt und von ihm Kurve *c* gewonnen. In den Kurven von Fig. 5 ist der Pol-

abstand $p$ gegen das Quadrat des Durchmessers $d$ des jeweiligen Objektes, wie er nach dem Abätzen mit einem Schraubenmikrometer gemessen wurde, aufgetragen. Das hat folgende Bedeutung: Da beim Ätzen die Länge der Objekte praktisch ungeändert bleibt, ist die Volumenänderung der Objekte der Änderung von $d^2$ proportional. Verfolgt wird also die Änderung von $p$ mit dem jeweils weggeätzten Volumen und damit mit dem Beitrag dieses Volumens zur Gesamtmagnetisierung.

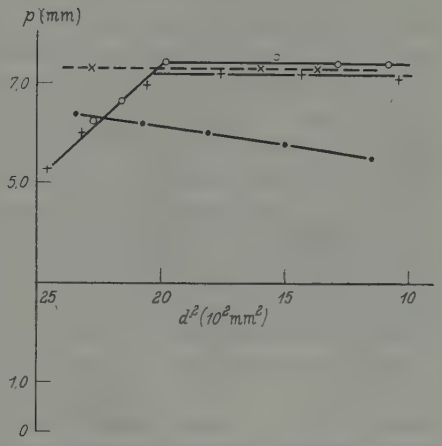



Fig. 5. Polabstand stufenweise abgeätzter Objekte ($d$ = Objektdurchmesser). a (= ×) Objekt ausgeglüht, nicht gereckt; b (= +, o) zwei Objekte, ausgeglüht, gereckt mit 7 kg/mm²; c (= •) Objekt ausgeglüht, gereckt mit 24 kg/mm²

Aus den gemessenen Kurven ist folgendes zu ersehen:

1. Beim geglühten Draht bleibt $p$ praktisch konstant; die Magnetisierung ändert sich nicht nach dem Innern des Objekts hin. Eine Wirkung infolge Änderung des entmagnetisierenden Feldes oder der Textur beim Abätzen ist nicht festzustellen.

2. Der mit 7,0 kg/mm² gereckte Draht zeigt ungeätzt einen kleineren $p$-Wert als der geglühte Draht; der Unterschied in den beiden $p$-Werten ist von derselben Größe wie bei den an Luft geglühten Drähten, was dafür spricht, daß die Oxydation für den Verlauf der $p - P$-Kurven nicht von wesentlicher Bedeutung ist (vgl. 4.).

3. Der $p$-Wert dieses bis zur Streckgrenze gereckten Drahtes nimmt proportional zum abgeätzten Volumen zuerst zu und bleibt von einem gewissen Wert des Durchmessers an konstant; er hat dann nahezu dieselbe Größe wie der $p$-Wert der geglühten Probe. Falls sich dieser Befund bei weiteren Versuchen bestätigt, spricht er sehr stark für das Bestehen einer Eigenspannung in der abgeätzten Schicht im Sinn der mitgeteilten Vorstellung.

4. Aus der Knickstelle der $p - d^2$-Kurve läßt sich die Dicke der Mantelschicht, in der der vermutete Eigenspannungszustand herrscht, zu ungefähr $^2/_{100}$ bis $^3/_{100}$ mm bestimmen. Das entspricht der Ausdehnung von wenigen Körnern, wie es vernünftigerweise angenommen werden muß und deckt sich auch mit dem Ergebnis von Versuchen von Greenough[18].

5. Der $p$-Wert des stark plastisch verformten, ungeätzten Drahtes hat wieder die Größe, die nach den $p - P$-Kurven der an Luft geglühten

[18] Greenough, G. B.: J. Iron Steel Inst. **169**, 235 (1951).

Drähte erwartet werden muß. Der Verlauf von $p$ beim Abätzen unterscheidet sich gänzlich von dem des Drahtes, der nur bis zur Streckgrenze gereckt wurde. $p$ sinkt jetzt beim Abätzen leicht ab, was vielleicht am einfachsten durch eine Zunahme der Textur gegen das Drahtinnere hin gedeutet werden kann. Ein Spannungszustand in einer äußeren Schicht wird bei diesem Objekt nicht festgestellt.

Nach diesen Versuchen erscheint es uns sehr wohl möglich zu sein, daß die von Dehlinger und Scholl[16] beschriebene irreversible Remanenzänderung bei Nickel auf die Ausbildung von Spannungen zweiter Art zurückzuführen ist, — wie dies für plastische Verformung kürzlich auch Reimer[19] gezeigt hat —, die nach unseren Vorstellungen bei kleinen Belastungen in einer Mantelzone des Objekts von nur geringer Tiefe auftreten würden. Diese Tiefe läßt sich aus den Angaben bei Dehlinger und Scholl grob folgendermaßen abschätzen:

Die beobachtete Remanenzänderung beträgt ungefähr $\Delta I_r = 35$ Gß. Als ursprüngliche Remanenz werde die halbe Sättigungsmagnetisierung angenommen, also $I_r = 250$ Gß. Demnach wäre $\Delta I_r = 0{,}14\, I_r$. Die mittlere Remanenz des gereckten Stabes setzt sich zusammen aus derjenigen des unverspannten Stabkerns, $\alpha \cdot I_r$, und derjenigen der unter Druck stehenden Mantelzone, die grob zu $(1-\alpha) \cdot 2I_r$ angenommen werden kann. $\alpha$ bezeichnet dabei das Volumen des Stabkerns, bezogen auf das Volumen des ganzen Stabes, also $\alpha = (d_k/d)^2$, wobei $d$ = Durchmesser des Stabes = 1,0 mm, und $d_k$ = Durchmesser des unverspannten Stabkerns.

Nun ist $\alpha \cdot I_r + (1-\alpha) \cdot 2I_r = 1{,}14 I_r$; $\alpha = 0{,}86$;

Daraus $d_k = 0{,}93$ (mm) und $\Delta d = 0{,}07$ (mm).

Die Tiefe der Mantelschicht beträgt demnach rund $\Delta d/2 = 0{,}04$ mm und dies stimmt befriedigend überein mit der Größenordnung der bei unserem Ätzversuch an einem Draht von 0,5 mm Durchmesser gemessenen Dicke.

## 8. Schlußbemerkung

Die geschilderten Versuche werden unter verbesserten Glühbedingungen wiederholt und weitergeführt. Auch Versuche mit anderen Materialien, vornehmlich Eisen-Nickel-Legierungen, wurden bereits begonnen und werden noch fortgesetzt. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Rollwagen, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, auch an dieser Stelle herzlich danken.

Dr. Ch. Schwink, München, II. Physikalisches Institut der Universität

[19] Reimer, L.: Z. Physik **137**, 588 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 219–232 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

# Quantentheoretische Begründung der Boltzmannschen Stoßgleichung

Von

Hermann Kümmel

Mit 2 Figuren im Text

*(Eingegangen am 10. September 1955)*

Unter Verwendung der vom Verfasser [*4*], [*5*] quantentheoretisch begründeten Phasenraumdichte und ihrer (verbesserten) Bewegungsgleichung wird die Stoßgleichung abgeleitet. Sie enthält die quantentheoretischen Wirkungsquerschnitte und ist mit der von Uhlenbeck und Uehling [*9*] bzw. Massey und Mohr [*8*] durch Betrachtung des einzelnen Stoßprozesses erratenen identisch. Die bei der Ableitung gemachte Annahme der „molekularen Unordnung" (die für Auszeichnung der Zeitrichtung sorgt) läßt sich mit Hilfe der irreversiblen Quantenstatistik [*6*] verstehen.

## § 1. Einleitung

Bekanntlich macht bei der Ableitung der Boltzmannschen Stoßgleichung das Verständnis dafür Schwierigkeiten, daß die ursprünglich gegen Zeitumkehr invariante (klassische) Bewegungsgleichung durch die Annahme der „molekularen Unordnung" (d.h. die Ausschaltung gewisser Korrelationen zwischen Ort und Geschwindigkeit der Teilchen) eine Zeitrichtung auszeichnet. Diese Auszeichnung ist in dem Sinne zu verstehen, daß sowohl in die Zukunft *wie in die Vergangenheit* hinein eine *eindeutige* zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion vor sich geht. Die Quantentheorie klärt grundsätzlich die Frage des Erreichens des Gleichgewichts [*3*], [*7*], [*6*] und läßt daher eine Begründung der Unordnungsannahme erhoffen. Wir wollen deshalb im folgenden zunächst eine klassische und dann eine quantentheoretische Ableitung aus der Bewegungsgleichung (ohne Benutzung anschaulicher Elemente) liefern, bei der die Vernachlässigungen besonders präzise formuliert werden können. Dies wird es uns ermöglichen, obige Unordnungsannahme als konsequente Folge der „irreversiblen" Statistik zu erkennen. Ein weiteres bisher offenes Problem war die quantentheoretische Verfeinerung der Stoßgleichung. Uhlenbeck und Uehling sowie Massey und Mohr (S. Chapman und Cowling [*1*]) haben zwar in Anlehnung an die übliche Methode durch Betrachtung des einzelnen Stoßprozesses eine quantentheoretische Formel angegeben, die sich von der klassischen dadurch unterscheidet, daß quantenmechanische Wirkungsquerschnitte

statt gewisser klassischer (als Wirkungsquerschnitt deutbarer) geometrischer Größen auftreten. Diese Formel hat sich in der Erfahrung auch bewährt. Sie beschreibt z.B. die Viskosität des He unterhalb 20° K sehr gut, während die klassische Theorie schlecht wird (vgl. CHAPMAN und COWLING [1], S. 303). Ein Beweis dieser Gleichung fehlte bisher jedoch. Die vom Verfasser quantentheoretisch begründete Phasenraumdichte liefert dies Ergebnis durch konsequente Weiterführung früherer Überlegungen und eine Verbesserung der Bewegungsgleichungen für den Fall, daß zwei Teilchen einander nahe kommen.

## § 2. Klassische Ableitung der BOLTZMANN-Gleichung

Wir geben hier eine Ableitung, die sich zum Teil an GREEN [2] anschließt, wollen jedoch die Vernachlässigungen deutlicher formulieren.

Als Ausgangspunkt betrachten wir die Bewegungsgleichung der Verteilungsfunktion (Geschwindigkeitsverteilungsfunktion) für ein und zwei Teilchen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) \\ &= \frac{1}{m}\int d\mathfrak{V}_2 \int d\mathfrak{R}_2 \frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{V}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) \frac{\partial V}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(1)}}(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|), \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) + \sum_{i=1,2}\left\{\mathfrak{V}_\nu^{(i)} \frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(i)}} + \frac{1}{m}\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(i)}}(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|)\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{V}_\nu^{(i)}}\right\} \\ &= \frac{1}{m}\int d\mathfrak{V}_3 d\mathfrak{R}_3 \sum_{i=1,2}\frac{\partial \mathfrak{F}_3}{\partial \mathfrak{V}_\nu^{(i)}}\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(i)}}(|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_3|). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Das Wechselwirkungspotential $V(|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k|)$ kennzeichnen wir durch die Größe $R_0$ (Radius der Wirkungssphäre). Es soll also

$$V(|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k|) = 0 \quad \text{für} \quad |\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k| > R_0 \tag{3}$$

sein.

Wir betrachten $\mathfrak{F}_2$ nur für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$. Die rechte Seite von (2) gibt dann Beiträge nur für $|\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_3| \leq R_0$ bzw. $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_3| \leq R_0$. Wir formulieren jetzt die erste Annahme (die natürlich nur für hinreichend kurze Reichweite $R_0$ der Wechselwirkungskräfte richtig sein kann):

*I. „Zweierstoßnäherung"*

$$\boxed{\begin{aligned} &\mathfrak{F}_3(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{V}_3, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_3, t) = 0 \quad \text{für} \quad |\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0 \\ &\text{und gleichzeitig} \quad |\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_3| \leq R_0 \quad \text{bzw.} \quad |\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_3| \leq R_0 \end{aligned}} \tag{4}$$

Es soll also sehr unwahrscheinlich sein, daß mehr als zwei Teilchen einander nahekommen. Dann verschwindet für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$ in Gl. (2) die rechte Seite.

Schließlich sei noch folgende Annahme gemacht:

*II. „Kleine Gleichgewichtsabweichungen"*

$$\boxed{\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{R}} = 0} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2}{2} \tag{5}$$

oder die schwächere Annahme:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial t} + \frac{1}{2}(\mathfrak{V}_1 + \mathfrak{V}_2)\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{R}} = 0. \tag{5a}$$

Diese Voraussetzung II brauchen wir nur im folgenden Sinn: im Wechselwirkungsglied der Bewegungsgleichung (1) für $\mathfrak{F}_1$ sollen die Glieder $\partial \mathfrak{F}_2/\partial t$ und $\partial \mathfrak{F}_2/\partial \mathfrak{R}$ gegenüber den anderen Gliedern aus (2) bzw. (6) zu vernachlässigen sein, solange $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$ ist (sonst, darauf sei noch einmal hingewiesen, wird über $\mathfrak{F}_2$ nichts ausgesagt). Dies ist vernünftig, weil während der kurzen „Stoßdauer" *in der Nähe des Gleichgewichts* die explizite zeitliche Änderung von $\mathfrak{F}_2$ sicher zu vernachlässigen ist. Ebenso wird die Abhängigkeit vom Schwerpunkt innerhalb molekularer Dimensionen klein sein.

I und II zusammen geben die Bewegungsgleichung (für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$)

$$(\mathfrak{V}_1 - \mathfrak{V}_2)\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{r}} + \frac{1}{m}\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{r}}(|\mathfrak{r}|)\left[\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{V}_1} - \frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{V}_2}\right] = 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{r} = \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2. \tag{6}$$

In (1) interessiert $\mathfrak{F}_2$ ebenfalls nur für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$, so daß wir (6) verwenden können. Dann erhalten wir als Bewegungsgleichung [indem wir (6) in (1) einsetzen]:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)}\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(1)}} = -\int d\mathfrak{V}_2\, d\mathfrak{R}_2 (\mathfrak{V}_\nu^{(1)} - \mathfrak{V}_\nu^{(2)})\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{r}_\nu}, \tag{7}$$

weil man $\int d\mathfrak{V}_2 \frac{\partial V}{\partial \mathfrak{r}_\nu}\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial \mathfrak{V}_\nu^{(2)}}$ durch partielle Integration wegschaffen kann. Nun können wir über $\mathfrak{r}$ statt $\mathfrak{R}_2$ integrieren und das Glied der rechten Seite in ein Oberflächenintegral über die Kugel mit dem Radius $R_0$ umwandeln. Dann bleibt

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)}\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(1)}} = \int d\mathfrak{V}_2 \oint d\mathfrak{f}_\nu \mathfrak{W}_\nu \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) \\ &\text{mit} \qquad \mathfrak{W} = \mathfrak{V}_2 - \mathfrak{V}_1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Gl. (8) ist der Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen. Wir betrachten jetzt die Stellen $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \approx R_0$. Es gibt unter allen Quadrupeln $(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ dieser Art solche, zu denen man ein Quadrupel $(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0)$ hinzudefinieren kann, so daß $(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ aus $(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0)$ durch einen Stoß hervorgegangen *gedacht* werden kann. Solche Quadrupel wollen wir kurz „korreliert" nennen. Wenn das nicht

möglich ist, sprechen wir von einem „unkorrelierten Quadrupel" bzw. Phasenraumpunkt. (Es ist zu beachten, daß wir hier nur solche Werte in Betracht ziehen, für die $|\mathfrak{R}_1^0 - \mathfrak{R}_2^0| \approx R_0$ *und* $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \approx R_0$ ist.) Wegen der Bewegungsgleichungen können wir sofort schließen, daß für korrelierte Punkte

$$\mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0, t_0) \tag{9}$$

gilt, mit einer Zeit

$$t_0 \approx t - \frac{R_0}{|\mathfrak{W}|}. \tag{10}$$

Wegen der Annahme II können wir in (9) $t_0$ auch wieder durch $t$ ersetzen und so (10) loswerden.

Nun formulieren wir unsere dritte (entscheidende) Voraussetzung:

*III. „Auszeichnung der Zeitrichtung"*

$$\boxed{\begin{array}{c}\mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_2, t) \\ \text{für} \quad (\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2) \quad \text{„unkorreliert"}\end{array}}. \tag{11}$$

Aus (9) folgt dann, da $(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0)$ sicher unkorreliert ist:

$$\mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = \left\{\begin{array}{l}\mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{R}_1^0, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_2^0, t) \\ \text{wenn} \quad (\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2) \quad \text{korreliert,} \\ \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t)\, \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_2, t) \\ \text{wenn} \quad (\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2) \quad \text{unkorreliert.}\end{array}\right\} \tag{12}$$

Dies benutzen wir in (8): Das Oberflächenintegral setzt sich aus den Anteilen zusammen:

a) $(d f_\nu, \mathfrak{W}_\nu) < 0$ (unkorreliert, linke Kugelhälfte der Fig. 1),

b) $(d f_\nu, \mathfrak{W}_\nu) > 0$ (korreliert, rechte Kugelhälfte der Fig. 1).

Integrieren wir statt über die Oberfläche über die Projektion auf die Ebene senkrecht zu $\mathfrak{W}$ mit der Fläche $b\, db\, d\varphi$, so wird die rechte Seite von (8) (s. Fig. 1)

$$\int d\mathfrak{V}_2 \int d\varphi \int b\, db\, |\mathfrak{W}| \{\mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1^0, \mathfrak{R}_1^0, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_2^0, \mathfrak{R}_2^0, t) - \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_2, t)\}.$$

Führt man durch

$$Q(\vartheta) = -\, b \frac{db}{d\vartheta} \frac{1}{\sin \vartheta} \tag{13}$$

den Wirkungsquerschnitt $Q(\vartheta)$ ein ($\vartheta$ Winkel zwischen $\mathfrak{W}_0 = \mathfrak{V}_2^0 - \mathfrak{V}_1^0$ und

$\mathfrak{W}$; $b$ = Stoßparameter), dann erhält man die Boltzmannsche Stoßgleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{B}_\nu^{(1)} \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial \mathfrak{R}_\nu^{(1)}} = \int d\mathfrak{B}_2 \int Q(\vartheta)\, d\Omega\, |\mathfrak{W}| \times \\ &\quad \times \{\mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_1^0, \mathfrak{R}_1^0, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_2^0, \mathfrak{R}_2^0, t) - \mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{R}_1, t)\, \mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_2, t)\} \\ &\text{mit} \quad d\Omega = d\varphi\, d\vartheta \sin\vartheta \quad \text{und} \quad |\mathfrak{W}_0| = |\mathfrak{W}|, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei die letzte Beziehung aus den klassischen Stoßgesetzen folgt.

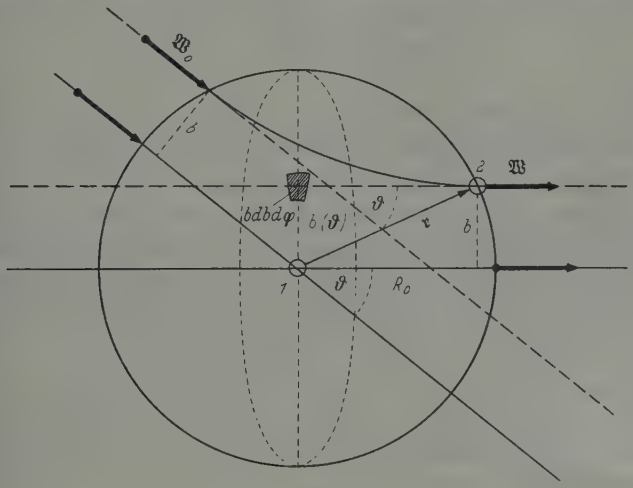



Fig. 1

## § 3. Quantentheoretische Ableitung

In K II ist gezeigt worden, daß $\mathfrak{F}_1$ und $\mathfrak{F}_2$ auch nach der Quantentheorie die klassischen Bewegungsgleichungen (als Differenzengleichungen) erfüllen. Allerdings galt das nur für hinreichend hohe Temperaturen. Für diesen Fall wäre die Boltzmann-Gleichung im letzten Paragraphen quantentheoretisch begründet (bis auf die dort gemachten Vernachlässigungen, die erst am Schluß dieser Arbeit besprochen werden sollen).

Eine wesentliche Voraussetzung war die Annahme der Form

$$\psi_n = A_n e^{\frac{i}{\hbar} W_n} \tag{15}$$

mit langsam veränderlichem $A_n$ und $W_{n\,\nu}\left(= \frac{\partial W_n}{\partial \mathfrak{q}_\nu^{(i)}}\right)$. Es sollte also der Charakter einer ebenen Welle überall genähert erhalten bleiben. Solange die Wellenlänge klein ist gegen den Radius $R_0$, also bei hinreichend hohen mittleren Energien der Teilchen, wird diese Näherung gut sein (vgl. die Diskussion in K II, 2.5). Eine genaue Rechnung — eine

solche wollen wir jetzt durchführen — muß jedoch von der speziellen Struktur der Wellenfunktion eines Streuproblems explizit Gebrauch machen, was natürlich die Gültigkeit einer klassischen Bewegungsgleichung ausschließt. Wir betrachten daher die exakte Bewegungsgleichung der mikroskopischen Verteilungsfunktion ($l = 1 \dots N$)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{f}_N(\mathfrak{v}_e, \mathfrak{s}_e, t) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \int d\bar{\mathfrak{r}}_e \, e^{-\frac{i}{\hbar} m \sum_t^N \mathfrak{v}_t \bar{\mathfrak{r}}_t} \times \\ \times \sum_{n\,m} w_{n\,m} e^{i\omega_{mn} t} \psi_n\left(\mathfrak{s}_e + \frac{\bar{\mathfrak{r}}_e}{2}\right) \psi^*\left(\mathfrak{s}_e - \frac{\bar{\mathfrak{r}}_e}{2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Dabei ist: $m$ = Masse der Teilchen; $w_{n\,m}$ = statistische Matrix in der Energiedarstellung; $\psi_n$ = SCHRÖDINGERsche Energieeigenfunktion; $\hbar\omega_{mn} = \varepsilon_m - \varepsilon_n$; $\varepsilon_m$ = Energieeigenwert.

Wir können uns kurz fassen, da Teile der folgenden Überlegung bereits in K II, A.2 zu finden sind. $\mathfrak{f}_N$ erfüllt wegen der SCHRÖDINGER-Gleichung eine quantenmechanische Bewegungsgleichung. Integrieren wir diese über ein Intervall $\Delta\tau \geqq \hbar^3$ im $(\mathfrak{v}_e\, \mathfrak{s}_e)$-Raum an der Stelle $(\mathfrak{V}_e, \mathfrak{R}_e)$, so erhält man mit der „klassischen" Verteilungsfunktion

$$\mathfrak{F}_N(\mathfrak{V}_e, \mathfrak{R}_e, t) = \frac{1}{\Delta\tau^N} \int\limits_{\Delta\tau_e} d\mathfrak{v}_e \, d\mathfrak{s}_e \, \mathfrak{f}_N(\mathfrak{v}_e, \mathfrak{s}_e, t) \tag{17}$$

die Bewegungsgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{F}_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \mathfrak{V}_\nu^{(i)} \frac{1}{\Delta\tau^N} \int\limits_{\Delta\tau} d\mathfrak{s}_e \, d\mathfrak{v}_e \frac{\partial \mathfrak{f}_N}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(i)}}(\mathfrak{V}_e, \mathfrak{s}_k, \mathfrak{s}_i, t) - \\ - \frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \frac{1}{\Delta\tau^N} \int\limits_{\Delta\tau} d\mathfrak{v}_e \, d\mathfrak{s}_e \int d\mathfrak{v}'_e \, d\bar{\mathfrak{r}}_e \times \\ \times \sum_e V_{|\nu}(\mathfrak{s}_e) \, \bar{\mathfrak{r}}_\nu^{(e)} \, \mathfrak{f}_N(\mathfrak{v}'_e, \mathfrak{s}_e, t) \, e^{\frac{i}{\hbar} m \sum_e (\mathfrak{v}'_e - \mathfrak{v}_e)\bar{\mathfrak{r}}_e} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

$K = 1 \dots N$ außer $i$; $V_{i|\nu} = \frac{\partial V}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(i)}}$; $\Delta\tau = \Delta V(\mathfrak{R}) \cdot \Delta V(\mathfrak{V})$. Integriert man nun über alle Koordinaten $\mathfrak{V}_2 \dots \mathfrak{V}_N$ und $\mathfrak{R}_2 \dots \mathfrak{R}_N$ bzw. $\mathfrak{V}_3 \dots \mathfrak{V}_N$ und $\mathfrak{R}_3 \dots \mathfrak{R}_N$, so erhält man (mit passend definierten $f_1$, $f_2$ bzw. $f_3$)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \frac{1}{\Delta V} \int\limits_{\Delta V} d\mathfrak{s}_1 \frac{\partial \mathfrak{f}_1}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{s}_1, t) \\ = \frac{1}{m} \frac{1}{\Delta\tau} \int\limits_{\Delta\tau} d\mathfrak{v}_1 \, d\mathfrak{s}_1 \int d\mathfrak{v}'_2 \int d\mathfrak{s}_2 \, \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{v}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}'_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, t) \, V_{1\,\nu}(|\mathfrak{s}_1 - \mathfrak{s}_2|), \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \frac{1}{\Delta V} \int\limits_{\Delta V(\mathfrak{R}_1)} d\mathfrak{s}_1 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{R}_2, t) + \\
&\qquad + \mathfrak{V}_\nu^{(2)} \frac{1}{\Delta V} \int\limits_{\Delta V(\mathfrak{R}_2)} d\mathfrak{s}_2 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(2)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{s}_2, t) \\
&= -\frac{1}{m} \frac{1}{\Delta \tau^2} \int\limits_{\Delta \tau(1)} d\mathfrak{v}_1 d\mathfrak{s}_1 \int\limits_{\Delta \tau(2)} d\mathfrak{v}_2 d\mathfrak{s}_2 \times \\
&\quad \times \sum_{i=1,2} \left\{ V_{|\nu}(|\mathfrak{s}_1 - \mathfrak{s}_2|) \frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}_\nu^{(i)}} \mathfrak{f}_2(\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, t) + \right. \\
&\quad \left. + \int d\mathfrak{v}_3 d\mathfrak{s}_3 V_{|\nu}(|\mathfrak{s}_i - \mathfrak{s}_3|) \frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}_\nu^{(i)}} \mathfrak{f}_3(\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{v}_3, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, \mathfrak{s}_3, t) \right\}.
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Das sind die *strengen* Bewegungsgleichungen für $\mathfrak{F}_1$ und $\mathfrak{F}_2$.

Wir können bei der hier durchgeführten strengeren Rechnung die früheren Forderungen an die Wellenfunktion [s. die Bemerkung nach Gl. (15) bzw. K I, 2.1] nicht vollständig aufrecht erhalten. Lediglich für die Abhängigkeit von den Schwerpunktskoordinaten $\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2}{2}$ werden wir diese beibehalten dürfen. Das hat unmittelbar zur Folge, daß in (19) die Ableitung nach $\mathfrak{s}_\nu^{(1)}$ als makroskopische Differentiation vor das Integral gezogen werden kann (weil über $\mathfrak{s}^{(2)}$ integriert und damit die „starke" Abhängigkeit von $\mathfrak{s}^{(1)}$ herausgemittelt wird). Um die im §2 gemachten Vernachlässigungen einzuführen, schreiben wir (mit $\mathfrak{r} = \mathfrak{s}_1 - \mathfrak{s}_2$)

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta V} \int\limits_{\Delta V} d\mathfrak{s}_1 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{s}_\nu^{(1)}}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{R}_2, t) &= \frac{1}{\Delta V} \int\limits_{\Delta V} d\mathfrak{s}_1 \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{R}} + \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{r}} \right\} \\
&= \frac{1}{2} \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{R}_\nu} \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) + \frac{1}{\Delta V} \int \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{r}_\nu} d\mathfrak{s}_1
\end{aligned}$$

$$\left(\text{mit } \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{R}_\nu} \mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{F}(\mathfrak{R} + \Delta \mathfrak{R}_\nu) - \mathfrak{F}(\mathfrak{R})}{\Delta \mathfrak{R}_\nu}\right).$$

Dabei ist im letzten Schritt von den oben angenommenen Eigenschaften der Wellenfunktion hinsichtlich der Abhängigkeit von $\mathfrak{R}$ Gebrauch gemacht worden. Weiterhin ist (bei vernünftigen physikalischen Systemen und Zuständen, vgl. K II, A. 2) $\mathfrak{f}_2$ und $\mathfrak{f}_3$ von $\mathfrak{v}_\nu^{(i)}$ schwach genug abhängig, um $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}_\nu}$ durch $\frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{V}_\nu}$ zu ersetzen. Schließlich ist überall dort, wo $\mathfrak{f}_2$ wesentliche Beträge annimmt, $V_\nu$ langsam veränderlich*

* Die Voraussetzung über die langsame Veränderlichkeit von $V_{|\nu}$ kann man ohne Schwierigkeiten ganz fallen lassen. Nur muß man dann die Zweierstoßannahme mikroskopisch, d.h. für $\mathfrak{f}_3$ formulieren. Dies möchten wir um der Analogie zur klassischen Rechnung willen vermeiden.

(an der Grenze des harten abstoßenden Kernes der Moleküle verschwindet die Wellenfunktion. Dort brauchen wir also über $V_{|\nu}$ nichts vorauszusetzen. Trotzdem geht natürlich $V_{|\nu}$ überall in die Funktion $\mathfrak{f}$ bzw. $\mathfrak{F}$ wesentlich ein, weil es die Wellenfunktion beeinflußt). Verwerten wir alles soeben Gesagte in Gl. (19) und (20), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{R}_\nu^{(1)}} \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) \\ &\quad = \frac{1}{m} \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{V}_\nu^{(1)}} \int d\mathfrak{R}_2\, d\mathfrak{V}_2\, \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) V_{1\nu}(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|)\end{aligned}\right\} \quad (19a)$$

und

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial \mathfrak{F}_2}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) + \frac{1}{2}(\mathfrak{V}_\nu^{(1)} + \mathfrak{V}_\nu^{(2)}) \frac{\Delta \mathfrak{F}_2}{\Delta \mathfrak{R}_\nu} + \\ &\quad + \frac{1}{\Delta V} \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \int_{\Delta V} d\mathfrak{s}_1 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{r}_\nu}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{R}_2, t) - \\ &\quad - \frac{1}{\Delta V} \mathfrak{V}_\nu^{(2)} \int_{\Delta V} d\mathfrak{s}_2 \frac{\partial \mathfrak{f}_2}{\partial \mathfrak{r}_\nu}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{s}_2, t) + \\ &\quad + \frac{1}{m} \sum_{i=1,2} V_{i|\nu}(|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2|) \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{V}_\nu^{(i)}} \mathfrak{F}_2(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = 0.\end{aligned}\right\} \quad (20a)$$

Dabei haben wir sogleich von der Zweierstoßannahme I von § 2 Gebrauch gemacht und (20a) für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leqq R_0$ hingeschrieben. Der wesentliche Unterschied von (20a) gegenüber der entsprechenden klassischen Gl. (2) bzw. (6) besteht in dem Auftreten von $\partial/\partial \mathfrak{r}$ unter dem Integral als „echter" Differentialquotient. Nach dem Muster von § 2 können wir nun (20a) in die rechte Seite von (19a) einsetzen, II benutzen, und erhalten die Gleichung

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial t}(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \mathfrak{V}_\nu^{(1)} \frac{\Delta}{\Delta \mathfrak{R}_\nu^{(1)}} \mathfrak{F}_1(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{R}_1, t) + \\ &\quad + \frac{1}{\Delta \tau} \int_{\Delta \tau(1)} d\mathfrak{s}_1\, d\mathfrak{v}_1 \int d\mathfrak{r} \int d\mathfrak{v}_2\, \mathfrak{V}_\nu \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_\nu} \mathfrak{f}_2(\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, t) = 0.\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Die Integration über $\mathfrak{r}$ erstreckt sich bis $|\mathfrak{r}| = R \gg R_0$. Innerhalb der Kugel $R$ können wir über die Wellenfunktionen nichts aussagen; für $|\mathfrak{r}| \gg R_0$ jedoch haben sie die Form*

$$\psi_n(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = e^{i \mathfrak{K}_n \mathfrak{R}} \left( e^{i \mathfrak{k}_n \mathfrak{r}} + \frac{e^{\pm i k_n r}}{r} \tau_\pm(\vartheta_n, k_n) \right) A_n(\mathfrak{R}) \quad (22)$$

* Da über die Koordinaten aller anderen Teilchen in Gedanken hinwegintegriert ist, braucht die Zweierstoßannahme nicht etwa auf das Gebiet $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R$ (statt $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| \leq R_0$ mit $R_0 \ll R$) ausgedehnt zu werden.

mit

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \frac{\mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2}{2} & \mathfrak{K} &= \mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2 \\ \mathfrak{r} &= \mathfrak{s}_1 - \mathfrak{s}_2 & \mathfrak{k} &= \frac{\mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_1}{2} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

und langsam veränderlichem $A_n(\mathfrak{R})$.

Es ist sehr wichtig, daß *sowohl auslaufende* (+)- *wie einlaufende* (−)-*Wellen* gleichberechtigt in Betracht gezogen werden. Die Bedeutung dieses Sachverhaltes ist klar: Bei Durchführung von Streuexperimenten bedingt die Versuchsanordnung zusammen mit dem Umstand, daß der stationäre Streuzustand nur eine Idealisierung des zeitlichen Vorganges darstellt, die Annahme auslaufender Wellen. Eigentlich hat man ein Wellenpaket zur Zeit $t = -\infty$ weit vor dem Streuzentrum, und auslaufende Wellen und Reste des Wellenpaketes zur Zeit $t = +\infty$. Im Gas haben wir aber keine Anordnung, die beide Wellen voreinander auszeichnet, solange wir keine Experimente machen, die einer Streuungsmessung äquivalent sind. Daß beide Wellen auftreten, hat anschaulich folgenden Grund: Die Bilanz an einer Stelle $(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ wird folgendermaßen aussehen:

1. Zufuhr von Partikeln in diesen Bereich: Alle *aus*laufenden Kugelwellen, die zu Wellenpaketen an der Stelle $(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ kombiniert werden können.

2. Abnahme von Partikeln aus diesem Bereich: Alle *ein*laufenden Kugelwellen, die Wellenpakete an der Stelle $(\mathfrak{V}_1, \mathfrak{V}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ bilden können.

Wir werden unten genauer sehen, wie diese Anteile in die Theorie eingehen.

Wir verwandeln das letzte Glied in (21) in ein Oberflächenintegral und erhalten

$$-\frac{1}{\Delta\tau}\int_{\Delta\tau} d\mathfrak{s}_1\, d\mathfrak{v}_1 \oint d\mathfrak{f}_\nu\, \mathfrak{W}_\nu\, \mathfrak{f}_2(\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, t).$$

Hier können wir in $\mathfrak{f}_2$ nach (16) die Wellenfunktionen (22) einsetzen. Bevor wir das Ergebnis hinschreiben, wollen wir noch einige Vereinfachungen vornehmen: Es tritt ein Glied auf, das $\tau$ nicht enthält, von der Form

$$\int d\mathfrak{f}_\nu\, \mathfrak{W}_\nu\, e^{i(\mathfrak{k}_n - \mathfrak{k}_m)\mathfrak{r}} = -\int d\mathfrak{r}\, \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_\nu} e^{i(\mathfrak{k}_n - \mathfrak{k}_m)\mathfrak{r}}\, \mathfrak{W}_\nu \sim (\mathfrak{k}_n - \mathfrak{k}_m)_\nu\, \delta(\mathfrak{k}_n - \mathfrak{k}_m)\, \mathfrak{W}_\nu = 0.$$

Außerdem treten zwei Glieder (linear in $\tau$) auf von der Form

$$\int d\mathfrak{f}_\nu\, \mathfrak{W}_\nu\, e^{i\mathfrak{k}_n\mathfrak{r}}\, \frac{e^{-ik_m r}}{r}\, \tau^*(\vartheta_n, k_m).$$

Wenn wir vorerst $\mathfrak{V}_1$ und $\mathfrak{V}_2$ (also auch $\mathfrak{W}$) festhalten, sorgen die

Integrale über $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ für genügende Kleinheit von $\bar{\mathfrak{r}}_1$ und $\bar{\mathfrak{r}}_2$, so daß wir an der Oberfläche $\mathfrak{r}$ statt $\mathfrak{r}+\bar{\mathfrak{r}}_1$ setzen können.] Dieser Ausdruck wird zu

$$\left.\begin{aligned} &-2\pi R\,|\mathfrak{W}|\int_{-1}^{+1} e^{ik_nR\xi}\,\tau^*(\xi,k_m)\,d\xi\,e^{-ik_mR} \\ &=-2\pi|\mathfrak{W}|\int_{-1}^{+1}\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial k_n}e^{ik_nR\xi}\,\tau^*(\xi,k_m)\,d\xi\,e^{-ik_mR}. \end{aligned}\right\}$$

Da $k_nR\gg 1$, oszilliert $e^{ik_nR\xi}$ sehr schnell. $\tau$ ist dagegen in $\xi$ langsam veränderlich. Praktisch gibt dieser Ausdruck also Null. (Er wird um so kleiner, je größer man $R$ wählt.) Nachdem wir so festgestellt haben, daß alle gemischten Glieder herausinterferieren, können wir dem Potentialglied der Bewegungsgleichung die einfache Form geben:

$$\left.\begin{aligned} &-\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^6\frac{1}{\Delta V(\mathfrak{V}_2)}\,\frac{1}{\Delta\tau}\int\limits_{\Delta\tau(1)}d\mathfrak{v}_1\,d\hat{\mathfrak{s}}_1\int\limits_{\Delta V}d\mathfrak{v}_2\int d\bar{\mathfrak{r}}_1\int d\bar{\mathfrak{r}}_2\oint\mathfrak{W}_\nu\frac{d\mathfrak{f}_\nu}{R^2}\times \\ &\times\sum_{\substack{nm\\+-}}\tau_\pm(\vartheta_n,k_n)\,\tau_\pm^*(\vartheta_m,k_m)\,e^{i\omega_{mn}t}\,w_{nm}\,e^{-\frac{i}{\hbar}m(\mathfrak{v}_1\bar{\mathfrak{r}}_1+\mathfrak{v}_2\bar{\mathfrak{r}}_2)}A_n(\mathfrak{R})\,A_m(\mathfrak{R})\times \\ &\times e^{i\left[\mathfrak{k}_n\left(\mathfrak{R}+\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1+\bar{\mathfrak{r}}_2}{4}\right)-\mathfrak{k}_m\left(\mathfrak{R}-\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1+\bar{\mathfrak{r}}_2}{4}\right)\right]}\,e^{\pm i\left[k_n\left|\mathfrak{r}+\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1-\bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right|-k_m\left|\mathfrak{r}-\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1-\bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right|\right]}. \end{aligned}\right\}\quad(24)$$

Wir haben dabei bereits berücksichtigt, daß Produkte von (+)-Wellen mit (−)-Wellen keinen Beitrag geben. Denn es ist (wegen der Integration über $\bar{\mathfrak{r}}_1-\bar{\mathfrak{r}}_2$)

$$\mathfrak{V}_1-\mathfrak{V}_2=\mathfrak{W}\approx\pm\frac{\hbar}{2m}(\bar{\mathfrak{k}}_n+\bar{\mathfrak{k}}_m),\qquad(25)$$

wenn $\bar{\mathfrak{k}}_n=k_n\frac{\mathfrak{r}}{r}$. Daher geben die (+)-Wellen (für festes $\mathfrak{W}$) nur Beiträge für $(\mathfrak{W}_\nu\,d\mathfrak{f}_\nu)\sim(\mathfrak{W}\mathfrak{r})>0$, die (−)-Wellen nur für $(\mathfrak{W}_\nu\,d\mathfrak{f}_\nu)\sim-(\mathfrak{W}\mathfrak{r})<0$. Beide Gebiete besitzen keinen Durchschnitt.

Führen wir nun die Integration durch: Für die (+)-Wellen ist $\mathfrak{W}=|\mathfrak{W}|\frac{\mathfrak{r}(\vartheta)}{R}$; für festes $\mathfrak{W}$ und festes $\mathfrak{k}_n$ bzw. $\mathfrak{k}_m$ wird dann $\oint\mathfrak{W}_\nu\,d\mathfrak{f}_\nu=|\mathfrak{W}|\,d\Omega$, s. Fig. 2. Schließlich ist noch über $\mathfrak{k}_n$ bzw. $\mathfrak{k}_m$, d.h. über $(\vartheta,\varphi)$ zu integrieren. Es bleibt:

$$\left.\begin{aligned} &-\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^6\frac{1}{\Delta V(\mathfrak{V}_2)}\,\frac{1}{\Delta\tau}\int\limits_{\Delta\tau(1)}d\mathfrak{v}_1\,d\hat{\mathfrak{s}}_1\int\limits_{\Delta V}d\mathfrak{v}_2\int d\bar{\mathfrak{r}}_1\int d\bar{\mathfrak{r}}_2|\mathfrak{W}|\,d\Omega\,Q(\vartheta,|\mathfrak{W}|)\times \\ &\times\sum_{nm}e^{i\omega_{mn}t}\,A_nA_mw_{nm}\,e^{-\frac{i}{\hbar}m(\mathfrak{v}_1\bar{\mathfrak{r}}_1+\mathfrak{v}_2\bar{\mathfrak{r}}_2)}\,e^{i\left[\mathfrak{k}_n\left(\mathfrak{R}+\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1+\bar{\mathfrak{r}}_2}{4}\right)-\mathfrak{k}_m\left(\mathfrak{R}-\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1+\bar{\mathfrak{r}}_2}{4}\right)\right]}\times \\ &\times e^{\pm i\left[\bar{\mathfrak{k}}_n\left(\mathfrak{r}+\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1-\bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right)-\bar{\mathfrak{k}}_m\left(\mathfrak{r}-\frac{\bar{\mathfrak{r}}_1-\bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right)\right]}. \end{aligned}\right\}\quad(26)$$

Dabei haben wir benutzt, daß $\tau(\vartheta, k_n)$ von $k_n$ nur schwach abhängt; daß ferner $\vartheta_n \approx \vartheta_m$ und $k_m \approx k_n \approx \frac{m}{\hbar}|\mathfrak{W}|$ ist, und haben den Wirkungsquerschnitt

$$Q(\vartheta) = |\tau(\vartheta, k_n)|^2 \tag{27}$$

gesetzt. Aus Symmetriegründen ist

$$\tau_+(\vartheta, k_n) = \tau_-(\vartheta, k_n).$$

Durch Vergleich mit (16) erkennen wir, daß im Integranden $\mathfrak{F}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t)$ auftritt mit $\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2 = \mathfrak{r}$ und $\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_1 = \mathfrak{W}$. Denn für $\mathfrak{r} \gg R_0$ stellen die fast ebenen Wellen die $\psi_n$ dar. Für später bemerken wir noch,

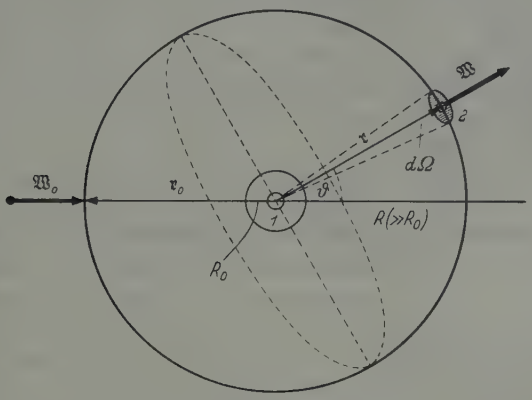



Fig. 2

daß wir dafür ebenso $\mathfrak{F}_2(\mathfrak{B}_1^0, \mathfrak{B}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0, t)$ schreiben können. Denn es ändert sich nichts, wenn wir $\bar{\mathfrak{k}}\left(\mathfrak{r} \pm \frac{\bar{\mathfrak{r}}_1 - \bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right)$ durch $-\bar{\mathfrak{k}}\left(\mathfrak{r}_0 \pm \frac{\bar{\mathfrak{r}}_1 - \bar{\mathfrak{r}}_2}{2}\right)$ ersetzen (s. Fig. 2), weil $(\mathfrak{W}\mathfrak{r}) = -(\mathfrak{W}_0\mathfrak{r}_0)$ ist mit $|\mathfrak{W}_0| = |\mathfrak{W}|$.

Die (—)-Wellen behandeln wir ebenso, nur brauchen wir nicht auf die „Anfangswerte" $(\mathfrak{B}_1^0, \mathfrak{B}_2^0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0)$ umzurechnen, weil wegen $(\mathfrak{W}\mathfrak{r}) < 0$ die $(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ selber „Anfangswerte" sind. Im Integranden steht also $\mathfrak{F}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t)$. Damit erhalten wir ohne weitere Rechnung die klassische Form (8) bzw. (14) mit dem *quantentheoretischen Wirkungsquerschnitt* $Q(\vartheta) = |\tau(\vartheta)|^2$, wenn wir (26) in (21) einsetzen und die Irreversibilitätsannahme III machen. Wir haben in der Einleitung bereits erwähnt, daß diese Gleichung mit der Erfahrung in sehr guter Übereinstimmung steht.

In der vorliegenden Rechnung ist das PAULI-Prinzip nicht beachtet. Die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen macht aber keinerlei Schwierigkeiten, ebenso wie die Einbeziehung aller Teilchen. Wir übergehen daher diese Dinge.

## § 4. Problem der Irreversibilität

Die tiefgreifendste der in §2 und §3 gemachten Näherungsannahmen ist das Postulat III, das für die Auszeichnung der Zeitrichtung verantwortlich ist. Es bedeutet letzten Endes eine Forderung an den Zustand. Aber was ist das für ein Zustand? Man pflegt die Forderung, daß (außerhalb des Wechselwirkungsbereiches zweier Moleküle) die Verteilungsfunktion an unkorrelierten Phasenpunkten sich als Produkt der Einteilchenfunktionen schreiben läßt, als Hypothese der „molekularen Unordnung" zu bezeichnen. Damit ist angedeutet, daß man annimmt, daß sich schon beinahe ein Gleichgewicht eingestellt hat.

In einer Arbeit des Verfassers [6] wird gezeigt, daß sich $\mathfrak{F}_N(\mathfrak{B}_e, \mathfrak{R}_e, t)$ [vgl. (17)] bei geeigneter „Vergröberung" einem Gleichgewicht nähert. Gleichgewicht bedeutet dabei: Jeder Punkt der Energiefläche wird gleich stark belegt. Insbesondere sind also außerhalb des Radius der Wirkungssphäre alle $\mathfrak{B}$- und $\mathfrak{R}$-Werte mit festem $|\mathfrak{B}|$ gleichberechtigt. Die Gleichgewichtsverteilung zweier herausgegriffener Moleküle hat bekanntlich die Form

$$\mathring{\mathfrak{F}}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = \mathring{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_1)\, \mathring{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_2) \tag{28}$$

[$\mathring{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_1)$ = MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung], sie läßt sich also für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| > R_0$ als Produkt von Einteilchenverteilungsfunktionen schreiben.

Allgemeiner wird:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = &\left(\mathring{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_1) + \Delta \mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{R}_1, t)\right) \times \\ &\times \left(\mathring{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_2) + \Delta \mathfrak{F}_1(\mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_2, t)\right) + \mathfrak{G}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t). \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$\mathfrak{G}_2$ bestimmt also die Korrelation zwischen den Teilchen. Wir zeigen, daß dieser Anteil näherungsweise weggelassen werden kann. Dazu benutzen wir die Gleichung

$$\overline{\mathfrak{F}}_N(\mathfrak{B}_e, \mathfrak{R}_e, t) = \int d\mathfrak{B}'_e\, d\mathfrak{R}'_e\, \overline{[\mathfrak{B}_e\, \mathfrak{R}_e \,|\, \mathfrak{B}'_e\, \mathfrak{R}'_e]}_{t-\tau}\, \overline{\mathfrak{F}}_N(\mathfrak{B}'_e, \mathfrak{R}'_e, \tau) \tag{30}$$

aus der zitierten Arbeit des Verfassers. Sie gilt — wie durch Überstreichen angedeutet — mit der dort definierten Transformationsfunktion nur näherungsweise. Durch

$$\overline{W}(\mathfrak{B}_e, \mathfrak{R}_e | \mathfrak{B}'_e\, \mathfrak{R}'_e) = \frac{1}{\Delta t}\left\{\overline{[\mathfrak{B}_e\, \mathfrak{R}_e \,|\, \mathfrak{B}'_e\, \mathfrak{R}'_e]}_{\Delta t} - \delta(\mathfrak{B}'_e - \mathfrak{B}_e)\, \delta(\mathfrak{R}'_e - \mathfrak{R}_e)\right\}$$

läßt sich die infinitesimale Transformation einführen. Man sieht nun $\overline{W}$ nach Gl. (20) dieser Arbeit leicht an, daß es die Form

$$\left.\begin{aligned} \overline{W}(\mathfrak{B}_e\, \mathfrak{R}_e | \mathfrak{B}'_e\, \mathfrak{R}'_e) = &\overline{W}(\mathfrak{B}_1\, \mathfrak{R}_1 | \mathfrak{B}'_1\, \mathfrak{R}'_1) \prod_{i=2}^{N} \delta(\mathfrak{B}_i - \mathfrak{B}'_i)\, \delta(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}'_i) + \\ &+ \overline{W}(\mathfrak{B}_2\, \mathfrak{R}_2 | \mathfrak{B}'_2\, \mathfrak{R}'_2) \prod_{i=1,3\ldots N} \delta(\mathfrak{B}_i - \mathfrak{B}'_i)\, \delta(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}'_i) \\ &+ \ldots \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

hat, wenn $|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k| \geq R_0$ ist (weil die Wellenfunktionen in grober Näherung in Produkte zerfallen). Damit wird aber, wenn wir annehmen, daß zur Zeit $\tau$ das Gleichgewicht erreicht war und $t - \tau = \Delta t$ eine kleine Zeitdifferenz darstellen soll:

$$\left.\begin{aligned}\overline{\mathfrak{F}}_2(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, t) = \int d\mathfrak{B}_1' d\mathfrak{B}_2' d\mathfrak{R}_1' d\mathfrak{R}_2' \Delta t \,[\overline{W}(\mathfrak{B}_1 \mathfrak{R}_1 | \mathfrak{B}_1' \mathfrak{R}_1') \times \\ \times \delta(\mathfrak{B}_2 - \mathfrak{B}_2') \delta(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_2') + \overline{W}(\mathfrak{B}_2 \mathfrak{R}_2 | \mathfrak{B}_2' \mathfrak{R}_2') \times \\ \times \delta(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_1') \delta(\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_1')] \overset{\circ}{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_1') \overset{\circ}{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_2') \\ + \overset{\circ}{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_2') \overset{\circ}{\mathfrak{F}}_1(\mathfrak{B}_2') \\ + \text{Integrale über das Gebiet } |\mathfrak{R}_1' - \mathfrak{R}_2'| \leq R_0.\end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Das erste Integral muß dabei das Gebiet $|\mathfrak{R}_1' - \mathfrak{R}_2'| \leq R_0$ ausschließen. Da dieser Bereich sehr klein ist, wird man die letzten Integrale näherungsweise weglassen können. *Kurz vor Erreichen des Gleichgewichtes* tritt also *keine Korrelation* auf, weil (32) die Form (29) mit $\mathfrak{G}_2 = 0$ hat.

In der Boltzmannschen Stoßgleichung ist diese Näherung nur für unkorrelierte Phasenpunkte benutzt. Es wäre offenbar unvernünftig, auch bei den korrelierten Phasenpunkten unkorreliertes $\mathfrak{F}_2$ zu verwenden. Wir dürfen nicht vergessen, daß $\mathfrak{F}_2$ nur näherungsweise ein Gleichgewicht erreicht, weil der Ergodensatz nur in seiner abgeschwächten Form gilt: Die Phasenbahn kommt jedem Punkt beliebig nahe. Deshalb hatten wir $\overline{\mathfrak{F}}_2$ statt $\mathfrak{F}_2$ geschrieben. Es ist konsequent, das „im Groben" nahe dem Gleichgewicht befindliche $\overline{\mathfrak{F}}_2$ lokal zu verfeinern, indem der Bewegungsgleichung Rechnung getragen wird. Dagegen ist es unvernünftig, „vor dem Stoß" $\mathfrak{F}_2$ zu betrachten, weil es für $|\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2| > R_0$ auf die genauen Werte von $(\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2)$ nicht ankommt.

Es wird nun auch die Auszeichnung der Zeitrichtung verständlich. Wir haben ja in die ursprüngliche exakte Bewegungsgleichung eine Näherung für $\mathfrak{F}_2$ eingesetzt. Dies vorausgesetzte $\mathfrak{F}_2$ hat aber — wie wir oben sahen — die Form von $\overline{\mathfrak{F}}_2$ kurz vor dem Erreichen des Gleichgewichtes, wenn „man nicht so genau hinsieht". Es sind also Elemente der statistischen Grundgleichung

$$\left.\begin{aligned}\overline{\mathfrak{F}}(\mathfrak{B}_e, \mathfrak{R}_e t,) = \int d\mathfrak{B}_e' d\mathfrak{R}_e' \overline{W}(\mathfrak{B}_e \mathfrak{R}_e | \mathfrak{B}_e' \mathfrak{R}_e') \overline{\mathfrak{F}}_N(\mathfrak{B}_e', \mathfrak{R}_e', t) \\ \text{mit } \overline{W}(\mathfrak{B}_e \mathfrak{R}_e | \mathfrak{B}_e' \mathfrak{R}_e') = \overline{W}(-\mathfrak{B}_e' \mathfrak{R}_e' | -\mathfrak{B}_e, \mathfrak{R}_e) \quad \text{(vgl. Kümmel [6])}\end{aligned}\right\} \quad (33)$$

in die Theorie eingegangen. Diese Gleichung beschreibt aber quantitativ das Erreichen des Gleichgewichtes. Wenn wir sie benutzen, müssen wir damit rechnen, daß die Irreversibilität sich überträgt. Das gilt auch, wenn wir (33) nicht ganz ausnützen, sondern gewisse Verfeinerungen hiervon betrachten, wie wir es hier getan haben, zumal wir dadurch gewisse Punkte („*vor* dem Stoß") vor anderen („*nach* dem Stoß") ausgezeichnet haben.

Herrn Professor Ludwig habe ich für Diskussionen sehr zu danken.

*Anmerkung bei der Korrektur.* Nach Einsendung des Manuskriptes wurde dem Verfasser eine Arbeit von J. Ross und J. G. KIRKWOOD [J. Chem. Phys. **22**, 1194 (1954)] bekannt, die sich ebenfalls mit der Herleitung der BOLTZMANN-Gleichung aus der Quantentheorie (allerdings ohne Diskussion des Irreversibilitätspostulates) befaßt. Die Rechnungen sind jedoch erheblich langwieriger. Außerdem wird dabei — ebenso wie in einer Arbeit von H. MORI und S. ONO [Progr. Theor. Phys. **8**, 327 (1952)] — von der Störungstheorie Gebrauch gemacht. Diese ist aber, wie schon VAN KAMPEN [*3*] bemerkt, nur mit großen Bedenken anzuwenden. Auch die Verfasser weisen auf die Problematik dieses Vorgehens hin. Schließlich haben die Verfasser die (zeitgemittelte) WIGNERsche Verteilungsfunktion benutzt, von der wir glauben, daß sie keine statistische Dichte im Phasenraum ist (vgl. eine entsprechende Feststellung bei VAN KAMPEN l. c. und KÜMMEL [*4*].

## Literatur

[*1*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge 1953. — [*2*] GREEN, H. S.: The Molecular Theory of Fluids, S. 214ff. Amsterdam 1952. — [*3*] KAMPEN, N. G. VAN: Physica, Haag **20**, 603 (1954). — [*4*] KÜMMEL, H.: Nuovo Cim. **1**, 1057 (1955), als K I zitiert. — [*5*] KÜMMEL, H.: Nuovo Cim. **2** (1955), als K II zitiert. — [*6*] KÜMMEL, H.: Z. Naturforsch. (im Erscheinen). — [*7*] LUDWIG, G.: Z. Physik **135**, 483 (1953). — Die Grundlagen der Quantentheorie, Kap. V. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954. — [*8*] MASSEY and MOHR: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **141**, 434 (1913). — [*9*] UHLENBECK and UEHLING: Phys. Rev. **43**, 552 (1932).

Dr. H. KÜMMEL, Berlin,
Institut für Theoretische Physik der Freien Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 233—238 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München

# Einfaches Beispiel aus der stochastischen Quantenmechanik*

Von

Fritz Bopp

*(Eingegangen am 20. August 1955)*

Hier möchte ich folgende These vertreten: *Es gibt stochastische Gleichungen, die sich innerhalb experimentell prüfbarer Bereiche nicht merklich von quantenmechanischen unterscheiden.*

Diese These berührt sich mit einer Frage, die J. v. Neumann schon 1932 in vorbildlicher Weise abschließend beantwortet hat. Er hat gezeigt, daß es keine „verborgenen Parameter" gibt, mit denen man die statistischen Aussagen der Quantenmechanik auf determinierte zurückführen kann. Ohne von den hypothetischen „verborgenen Parametern" sprechen zu müssen, kann man seinen Satz auch so formulieren: *Es gibt keine stochastischen Gleichungen, die denen der Quantenmechanik äquivalent wären.*

Die Voraussetzungen dieses Beweises sind öfters in Zweifel gezogen worden. Bekanntlich werden in der Quantenmechanik die physikalischen Größen durch Operatoren dargestellt, und es wird angenommen, daß auch umgekehrt jeder Operator eine mögliche Größe definiert. Diese experimentell niemals vollständig nachprüfbare Annahme gehört wesentlich zu den Voraussetzungen des v. Neumannschen Satzes. Hier setzt die erwähnte Kritik ein.

Mir scheint nicht, daß solche Zweifel berechtigt sind. Denn man kann zeigen, daß die Korrespondenz zur klassischen Mechanik, und zwar speziell zur Liouvilleschen Gleichung nur besteht, wenn man die Mannigfaltigkeit der Größen nicht einengt. Darum halten wir an dem v. Neumannschen Satz fest, und unsere Betrachtungen enthalten implizit einen neuen Beweis dieses Satzes.

Sie wird aber zugleich zeigen, daß man daraus nicht leicht naturphilosophische Konsequenzen ableiten kann. Denn es wird stochastische Gleichungen geben, die mit den quantenmechanischen zwar nicht in Strenge übereinstimmen, die sich aber so wenig von ihnen unterscheiden,

* Vorgetragen auf der Deutschen Physikertagung 1955 in Wiesbaden. — Betr. Lit. siehe Bopp, F.: Übergang zur Quantenmechanik von einer stochastischen Gleichung der statistischen Mechanik. (Sitzgsber. bay. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1955**.)

daß innerhalb aller dem Experiment zugänglichen Bereiche keine merklichen Differenzen bestehen. Hier wollen wir ein spezielles Beispiel dieser Art angeben.

Um dabei von vorneherein naturphilosophischen und erkenntnistheoretischen Einwänden aus dem Wege zu gehen, betrachten wir an Stelle von atomaren Teilchen makrophysikalische Spielsteine, die sich auf einer Art Halmabrett bewegen sollen, welches aus $Z \times Z$ Feldern bestehen möge. Nur die Größe von $Z$ erinnere daran, daß uns hier nicht eigentlich das Halmaspiel interessiert. Es sei $Z = 10^{40}$.

Nach Art der Benennung von Schachfeldern kennzeichnen wir die Felder unseres Spielbretts durch zwei ganze Zahlen $(m, n)$, die von 0 bis $Z-1$ laufen; $m$ numeriere die Zeilen, $n$ die Spalten.

Auf dem Spielbrett sei eine große Anzahl von Spielsteinen verteilt, die eine statistische Gesamtheit bilden sollen, so daß wir von Wahrscheinlichkeiten reden können. Die Wahrscheinlichkeit nach dem $\nu$-ten Zuge einen Spielstein im Felde $(m, n)$ zu finden, sei $W_{mn}(\nu)$. $W_{mn}(0)$ bezeichnet also die Anfangsstellung.

Der Übergang von $W_{mn}(\nu)$ zu $W_{mn}(\nu+1)$ ist durch die Spielregeln bestimmt. Wir betrachten folgende Regeln, die für ein wirkliches Spiel etwas langweilig sind:

1. Das Vorrücken jedes Steines wird durch Würfeln mit $\zeta$ Würfeln bestimmt.

2. Ein Zug ist vollendet, wenn für jeden Stein der Gesamtheit gerade einmal neu gewürfelt ist.

3. Bei einigen bestimmten Würfelkonfigurationen, die mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma$ vorkommen sollen, rücke der Stein um ein Feld in Richtung wachsender $n$ vor, bei allen anderen Konfigurationen bleibe er sitzen. Übergänge zwischen den Zeilen sollen also nicht vorkommen.

4. Am Ende des Spielfeldes gelangen die Steine zum Ausgangspunkt zurück. Im Falle des Vorrückens gehen sie von $Z-1$ nach 0.

Hieraus ergeben sich folgende stochastische Gleichungen:

$$W_{mn}(\nu+1) = (1-\gamma)\, W_{mn}(\nu) + \gamma\, W_{m,\,n-1}(\nu), \tag{1}$$

die wegen der Möglichkeit der Rückkehr auch noch an den Rändern richtig sind.

Die Gl. (1) sind Rekursionsformeln für $W_{mn}(\nu)$. Man kann diese Wahrscheinlichkeiten direkt als Funktion der Anfangsverteilung ausrechnen. Es ist

$$W_{mn}(\nu) = \sum_{n'} \left( \frac{1}{Z} \sum_{k} \lambda_k^{\nu}\, \varepsilon^{k(n-n')} \right) W_{mn'}(0). \tag{2}$$

Darin bezeichnet $\varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{Z}\right)$ die primitive $Z$-te Einheitswurzel, und

$$\lambda_k = 1 - \gamma + \gamma\,\varepsilon^{-k}. \tag{3}$$

Für die physikalische Anwendung ist es bequem, daß sich die Zugnummer $\nu$ durch einen kontinuierlichen Parameter $t$ ersetzen läßt. Sei $\tau$ die Zugdauer, die bei unserm Riesenspielbrett extrem klein sein muß, wenn wir in endlicher Zeit einen Fortgang sehen wollen, so ist der Zeitpunkt, in dem der $\nu$-te Zug abgeschlossen ist, $t = \nu\tau$. Die zugehörige Wahrscheinlichkeit bezeichnen wir von nun an mit $W_{mn}(t)$. Für Gl. (3) können wir somit auch schreiben:

$$W_{mn}(t) = \sum_{n'}\left(\frac{1}{Z}\sum_{k} e^{\frac{1}{\tau}\ln\lambda_k \cdot t}\,\varepsilon^{k(n-n')}\right) W_{mn'}(0). \tag{3a}$$

Diese Gleichung ist auch bei kontinuierlichem Parameter $t$ mathematisch sinnvoll. Die damit erreichte Interpolation hat natürlich für das Spiel selbst nur formale Bedeutung.

Die zugehörige infinitesimale Transformation erhält man durch Zeitableitung und Elimination der Anfangswerte. Es ergibt sich:

$$\dot{W}_{mn}(t) = \sum_{n'}\left(\frac{1}{Z\tau}\sum_{k}\ln\lambda_k \cdot \varepsilon^{k(n-n')}\right) W_{mn'}(t). \tag{4}$$

Mit der für die weiteren Rechnungen sehr nützlichen Entwicklung von $\ln\lambda_k$ nach Potenzen von $\gamma/(1-\gamma)$

$$\ln\lambda_k = \ln(1-\gamma+\gamma\,\varepsilon^{-k}) = \ln(1-\gamma) - \sum_{r=1}^{\infty}\left(\frac{-\gamma}{1-\gamma}\right)^r \frac{\varepsilon^{-rk}}{r} \tag{5}$$

erhält man aus Gl. (4)*

$$\dot{W}_{mn}(t) = -\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\gamma}\cdot W_{mn}(t) - \frac{1}{\tau}\sum_{r=1}^{\infty}\frac{1}{r}\left(\frac{-\gamma}{1-\gamma}\right)^r W_{m,\,n-r}(t). \tag{6}$$

Diese Gleichungen können wir unmittelbar in einer mit der Quantenmechanik vergleichbaren Form schreiben. Es gibt quantenmechanische Operatoren $F_{mn}$, die nur einen von 0 verschiedenen Eigenwert haben. Dieser ist gleich $1/Z$ und größer als 0, so daß sämtliche Matrizen positiv definit sind. Sie bilden wegen ihrer linearen Unabhängigkeit eine vollständige Basis zur Darstellung beliebiger Matrizen, und es existieren demzufolge auch die reziproken Matrizen $\bar{F}_{mn}$, die durch

$$\text{Spur}\,(F_{mn}\bar{F}_{rs}) = \delta(m-r)\,\delta(n-s) \tag{7}$$

definiert sind. Diese reziproken Matrizen sind nicht mehr positiv definit.

* Man beachte, daß einige $W_{m,\,n-r}$ negative Koeffizienten haben, daß also die infinitesimalen Transformationen nicht stochastisch sind.

Die Matrixelemente der $\bar{F}_{mn}$ lauten:

$$\langle \mu \,|\, F_{mn} \,|\, \nu \rangle = \frac{1}{Z}\, u_{mn}(\mu)\, u^{\dagger}_{mn}(\nu), \qquad u^{(\mu)}_{mn} = \alpha\, \varepsilon^{m(n-\mu)} + \beta\, \delta(n-\mu). \quad (8)$$

Mittels der reziproken Matrizen $\bar{F}_{mn}$ können wir den Wahrscheinlichkeiten $W_{mn}$ gemäß

$$P = \sum_{rs} W_{rs}\, \bar{F}_{rs} \quad (9)$$

eine Matrix $P$ zuordnen, die sich ähnlich verhält, wie die v. NEUMANNsche statistische Matrix der Quantenmechanik. Die reziproke Gleichung lautet:

$$W_{mn} = \text{Spur}\,(P\, F_{mn}). \quad (10)$$

Gehen wir damit in die stochastischen Gleichungen ein, so folgt nach einigen Umformungen:

$$\dot{P} = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\gamma} - \frac{1}{\tau} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} \left( \frac{-\gamma}{1-\gamma} \right)^{r} T^{\dagger r}\, P\, T^{r}. \quad (11)$$

Darin ist $T$ die Translationsmatrix mit den Elementen $\delta(\mu - \nu + 1)$. Noch immer beschreibt unsere Gleichung in Strenge das einfache Spiel.

Jetzt machen wir eine Näherung, die erkennen läßt, daß die Spielsteine beinahe quantenmechanischen Gesetzen folgen. $T^{r}$ ist eine unitäre Matrix. Dafür können wir noch in Strenge schreiben:

$$T^{r} \equiv e^{i r \eta}, \qquad \eta^{\dagger} = \eta, \quad (12)$$

wobei die hermitesche Matrix $\eta$ durch diese Gleichung definiert ist. Falls $r\eta$ hinreichend klein ist, gilt näherungsweise:

$$T^{r} \approx 1 + i r \eta, \quad (13)$$

und Gl. (11) geht in die v. NEUMANNsche Form der SCHRÖDINGER-Gleichung über:

$$i \hbar\, \dot{P} = H P - P H, \qquad H = \frac{\hbar \gamma}{\tau} \eta. \quad (14)$$

Um den Fehler abzuschätzen, betrachten wir die Eigenlösungen von Gl. (11), die sich in inserem speziellen Fall in Strenge angeben lassen. Es seien

$$\Phi_k(n) = \frac{1}{\sqrt{Z}}\, \varepsilon^{k n}, \qquad \Lambda_k = \varepsilon^{k} \quad (15)$$

die Eigenvektoren und Eigenwerte des Operators $T$. Machen wir für $P$ den Ansatz

$$P = (\Phi_k ; \Phi^{\dagger}_k)\, f(t), \quad (16)$$

so heben sich aus Gl. (11) die Faktoren $(\Phi_k; \Phi_l^+)$ heraus, und es bleibt eine Gleichung für die Zeitfunktion $f(t)$ übrig:

$$\dot{f}(t) = -\frac{1}{\tau}\left(\ln\frac{1}{1-\gamma} + \sum_{r=1}^{\infty} \cdot \frac{1}{r}\left(\frac{-\gamma}{1-\gamma}\right)^r e^{-r(k-l)}\right) f(t). \tag{17}$$

Ihre Lösung hat die Form:

$$f(t) = e^{-i\omega t - \alpha t}. \tag{18}$$

Führen wir zu Abkürzung den Ausdruck

$$\Omega = \frac{2\pi(k-l)}{Z\tau} \tag{19}$$

ein, so ergeben sich für die Frequenz $\omega$ und die Abklingkonstante $\alpha$ die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2i\tau}\ln\frac{1-\gamma(1-\cos\Omega\tau)+i\gamma\sin\Omega\tau}{1-\gamma(1-\cos\Omega\tau)-i\gamma\sin\Omega\tau}, \\ \alpha &= -\frac{1}{2\tau}\ln\left(1-2\gamma(1-\gamma)\cdot(1-\cos\Omega\tau)\right). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Danach können wir $\omega \approx \gamma\Omega$ und $\alpha \approx 0$ setzen, solange $\Omega\tau \ll 1$ ist, solange also die Differenzen $k-l \ll Z/2\pi$ sind. Das ist sicher der Fall, wenn nur solche Eigenlösungen $\Phi_k$ und $\Phi_l$ vorkommen, für die $k$ und $l$ bereits für sich den obigen Ungleichungen genügen, für die also

$$E_k = \frac{2\pi\hbar k}{\tau Z} \ll \frac{\hbar}{\tau}. \tag{21}$$

ist. Für hinreichend kleine $\tau$ rückt diese Grenze, wenn wir nunmehr $E_k$ als Energie eines quantenmechanischen Problems deuten, aus dem Bereich der experimentell erreichbaren Werte hinaus, so daß die Quantenmechanik in allen erreichbaren Gebieten eine ausgezeichnete Näherung liefert.

Damit verschwindet eine Schwierigkeit, die einem die Approximation durch die Quantenmechanik zunächst bereitet. Stochastische Gleichungen kennen keine Unschärferelation, wohl aber die quantenmechanischen. Die Auflösung dieses scheinbaren Widerspruches ergibt sich aus der Feststellung: Anti-HEISENBERGsche Verteilungen sind nicht *grundsätzlich* ausgeschlossen; sie enthalten aber Bestandteile, die der Ungleichung (21) widersprechen und scheiden damit aus energetischen Gründen *praktisch* aus.

Diese Aussagen gelten zunächst natürlich nur für das betrachtete Beispiel. Doch kann man zeigen, daß es sich um Aussagen von allgemeiner Geltung handelt. Wenn man in der Physik von stochastischen Gleichungen spricht, so denkt man dabei in erster Linie an rein aperiodische Vorgänge, weil man gewöhnlich nur Vorgänge vor Augen hat, für die sich das *Prinzip der mikroskopischen Reversibilität* bereits in der Symmetrie der stochastischen Matrix zeigt. Doch führt dieses Prinzip

nicht notwendig zu symmetrischen Matrizen. Darum haben die stochastischen Gleichungen im allgemeinen die Form von Gleichungen für Systeme gedämpfter gekoppelter Oszillatoren. Wir gelangen stets zur Quantenmechanik, wenn die Dämpfung für die in Betracht kommenden Frequenz- und Energiebereiche vernachlässigbar ist.

Unser Spielbrett gleich dem Phasenraum. Die Spalten sind auf die Orte, die Zeilen auf die Impulse bezogen. Da die Steine niemals ihre Zeile verlassen, genügt es, die Orte allein zu betrachten. Benutzen wir nunmehr das halmaartige Spielbrett anders und zwar so, daß die Felder Orte in einem zweidimensionalen Raum bedeuten, so führen ähnliche Spielregeln wie oben, wenn nur Bewegungen in zwei Richtungen möglich sind und wenn die Frequenzspektren in beiden Richtungen übereinstimmen, zu stochastischen Gleichungen, die Interferenzerscheinungen zulassen.

Das Ergebnis können wir wie folgt zusammenfassen: Wir haben Spielregeln formuliert, welche zu stochastischen Gleichungen führen, die näherungsweise mit quantenmechanischen übereinstimmen. Stellen wir uns nunmehr vor, daß wir die Spielregeln nicht kennen, sondern daß wir nur in der Lage seien, sie aus dem Spiele, das sich vor unseren Augen vollzieht, abzuleiten, stellen wir uns weiter vor, daß diejenigen Verteilungen, die der quantenmechanischen Approximation widerstreben, aus irgendwelchen Gründen nicht vorkommen, so würden wir aus der Erfahrung auf die Gültigkeit von Quantengesetzen schließen müssen. Wir würden die Heisenbergsche Unschärferelation finden und über ihre Bedeutung nachdenken. Wir würden den v. Neumannschen Satz beweisen und zeigen, daß die quantenmechanischen Gleichungen nicht mit stochastischen äquivalent sind. Wir würden schließlich Interferenzerscheinungen beobachten und auf den dualen Charakter der Objekte schließen, die uns je nach der Art der Beobachtung als Spielsteine oder als Wellen begegnen.

Wir kennen die Spielregeln, und wir wissen, daß im Falle des Spieles die aus den quantenmechanischen Gleichungen gezogenen Schlüsse sicher falsch sind. Wir werden uns darum fragen müssen, ob sie für die Quantenmechanik atomarer Teilchen dennoch gelten.

Vom Spiel her betrachtet haben wir Partikel und stochastische Bewegungsgleichungen für diese. Die individuellen Objekte haben keine Welleneigenschaften. Doch wäre es genau so wie im Falle der Wasserwellen unzweckmäßig, auf die Wellenvorstellung überhaupt zu verzichten. So wie die Wasserwellen ein sinnfälliges Bild für den Zusammenhang der Bewegungen der Wassertröpfchen sind, so sind die Materiewellen Ausdruck für die Relation zwischen den Bewegungen der Partner einer Gibbsschen Gesamtheit von Teilchen.

Professor Dr. Fritz Bopp,
Institut für Theoretische Physik der Universität München

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 239—248 (1955)

Von der Forschungsprofessur für Theoretische Physik der Universität Hamburg

# Beiträge zur Theorie der statischen Vakuumfelder in der klassischen und der erweiterten relativistischen Gravitationstheorie

Von

Jürgen Ehlers

*(Eingegangen am 25. September 1955)*

Im Anschluß an eine frühere Arbeit[1] wird gezeigt, daß die Bestimmung gewisser Lösungen der Vakuumfeldgleichungen in der Einsteinschen, der Einstein-Maxwellschen und der Jordan-Thiryschen Theorie im wesentlichen zurückgeführt werden kann auf die Berechnung einer bestimmten Klasse dreidimensionaler, definiter Riemannscher Räume, die differentialgeometrisch gekennzeichnet werden. Die kugelsymmetrischen Felder sowie die Majumdarschen[2] und Weylschen[3] Lösungen sind als Spezialfälle darin enthalten. Die Majumdarschen und die Weylschen Lösungen haben Analoga in der Jordan-Thiryschen Theorie.

## I. Einleitung

In einer früheren Arbeit (s. oben) habe ich zwei Lösungsklassen der Einstein-Maxwellschen Feldgleichungen im statischen Fall behandelt. Die eine von ihnen enthält diejenigen axialsymmetrischen Felder, bei denen das „Gravitationspotential" $\psi = \frac{1}{2} \log g_{00}$ und das elektrische Potential $\Phi$ voneinander abhängig sind: Weylsche Lösungen. Die andere enthält diejenigen Lösungen, bei denen der durch

$$ds^2 = e^{2\psi} c^2 dt^2 - e^{-2\psi} dl^2 \tag{1}$$

definierte dreidimensionale Raum $R$ mit der positiv definiten Metrik $dl^2$ euklidisch ist, wofür ja

$$\overline{G}_{\mu\nu} = 0 \qquad (\mu, \nu = 1, 2, 3) \tag{2}$$

kennzeichnend ist ($\overline{G}_{\mu\nu} \equiv$ Ricci-Tensor zu $dl^2$). Es lassen sich dann $\psi$ und $\Phi$ in einfacher Weise durch eine Hilfsfunktion $V$ ausdrücken, die in $R$ der Potentialgleichung

$$\Delta V = 0 \tag{3}$$

genügt (s. Abschnitt IV meiner oben genannten Arbeit). Leider war mir bei Abfassung dieser Arbeit entgangen, daß diese Lösungsklasse

[1] Ehlers, J.: Z. Physik **140**, 394 (1955).
[2] Majumdar, S. D.: Phys. Rev. **72**, 390 (1947).
[3] Weyl, H.: Ann. Phys. **54**, 117 (1917); **59** (1919).

schon früher von S. D. MAJUMDAR (siehe [2]) und A. PAPAPETROU[4] gefunden worden war. In der schönen Arbeit MAJUMDARs, dessen Priorität hervorgehoben werden muß, wurde gezeigt: Die genannten Lösungen sind genau diejenigen, bei denen zwischen $\Phi$ und $\psi$ eine Relation der Form

$$e^{2\psi} = \eta^2(\Phi - B)^2 \tag{4}$$

$\left(\eta = \sqrt{\frac{\varkappa}{2c^2}},\ \varkappa \equiv \text{relativistische Gravitationskonstante},\ B \text{ eine willkürliche Konstante}\right)$ besteht. Durch Vereinigung dieses Resultates mit der anderen Charakterisierung (2) ergibt sich also, daß die Forderung (4) mit der geometrischen Aussage (2) für $R$ äquivalent ist. Nun hat MAJUMDAR weiter bewiesen, daß die allgemeinste mögliche Abhängigkeit der Funktionen $\Phi, \psi$ die Form

$$\eta^2(\Phi - B)^2 = e^{2\psi} + \frac{a}{\eta^2} \tag{5}$$

($a$ ist eine weitere willkürliche Konstante) hat, von dieser Art sind die WEYLschen Lösungen. Es liegt daher die Frage nahe, ob sich nicht (2) so verallgemeinern läßt, daß es zu (5) äquivalent wird wie (2) zu (4). Die Verfolgung dieser Frage führte zu einigen Sätzen, die im folgenden besprochen werden sollen und mir aus zwei Gründen interessant erscheinen:

A. Sie ermöglichen eine wesentliche Vereinfachung der Berechnung der betreffenden Felder, z.B. wird die Berechnung des SCHWARZSCHILD-Feldes eine fast ebenso leichte Aufgabe wie die Bestimmung des analogen NEWTONschen Feldes.

B. Sie stellen eine enge Verbindung zwischen Feldern der EINSTEINschen, der EINSTEIN-MAXWELLschen und der JORDAN-THIRYschen Theorie her, so daß man alle drei Typen mit derselben Methode behandeln kann.

Die Vereinfachung wird erzielt dadurch, daß einerseits die Feldgleichungen im Hilfsraum $R$ formuliert werden, andererseits gewisse Feldgrößen als abhängige Funktionen vorausgesetzt werden.

## II. Statische Gravitationsfelder in der EINSTEINschen Theorie

Formuliert man die EINSTEINschen Feldgleichungen

$$G_{kl} = 0 \tag{6}$$

als Tensorgleichungen in $R$ [siehe (1)], so erhält man[5]

$$\overline{G}_{\mu\nu} + 2\psi_{|\mu}\psi_{|\nu} = 0. \tag{7}$$

[4] PAPAPETROU, A.: Proc. Roy. Ir. Acad. **51**, 191 (1947).

[5] JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl., S. 211, Gl. (27). Braunschweig 1955.

Dies ist wohl die einfachste Form, auf die man die Gln. (6) im statischen Fall bringen kann. Aus (7) folgt[6] durch Anwendung des Erhaltungssatzes des RICCI-Tensors

$$\psi^{|\nu}{}_{||\nu} = 0. \tag{8}$$

## III. Elektrostatische Felder in der EINSTEIN-MAXWELLschen Theorie

Jetzt lauten die Feldgleichungen in $R$[7]

$$\overline{G}_{\mu\nu} = -2\psi_{|\mu}\psi_{|\nu} + 2\eta^2 e^{-2\psi}\Phi_{|\mu}\Phi_{|\nu}, \tag{9}$$

$$\psi^{|\nu}{}_{||\nu} = \eta^2 e^{-2\psi}\Phi_{|\nu}\Phi^{|\nu} \quad \text{(a)}, \qquad (e^{-2\psi}\Phi^{|\nu})_{||\nu} = 0 \quad \text{(b)}. \tag{10}$$

Nun folgt aus (9)

$$\left.\begin{aligned} \overline{G}^{\mu}_{\nu} - \tfrac{1}{2}\delta^{\mu}_{\nu}\overline{G} = &-2\psi^{|\mu}\psi_{|\nu} + 2\eta^2 e^{-2\psi}\Phi^{|\mu}\Phi_{|\nu} + \\ &+ \delta^{\mu}_{\nu}(\psi^{|\varrho}\psi_{|\varrho} - \eta^2 e^{-2\psi}\Phi^{|\varrho}\Phi_{|\varrho}), \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

also wegen der Identität $(\overline{G}^{\mu}_{\nu} - \tfrac{1}{2}\delta^{\mu}_{\nu}\overline{G})_{||\mu} = 0$:

$$(\psi^{|\nu}{}_{||\nu} - \eta^2 e^{-2\psi}\Phi_{|\nu}\Phi^{|\nu})\psi_{|\mu} - \tfrac{1}{2}(e^{-2\psi}\Phi^{|\nu})_{||\nu}\Phi_{|\mu} = 0. \tag{12}$$

Aus (12) folgt der

*Satz 1.* Wenn $\psi$ und $\Phi$ unabhängig voneinander sind, so folgen die Gln. (10) aus (9). Die Bestimmung elektrostatischer Felder mit unabhängigen $\psi$, $\Phi$ ist also gleichbedeutend mit der Konstruktion dreidimensionaler Räume, deren RICCI-Tensor aus zwei Skalaren nach (9) aufgebaut ist. [Man könnte $\psi$ und $\Phi$ als zwei der Koordinaten wählen, dann wird (9) besonders einfach.]

Wenn $\psi$ und $\Phi$ voneinander abhängig sind und wir den trivialen Fall $\Phi = \text{const}$ (reines Gravitationsfeld, Abschnitt II) ausschließen, können wir

$$e^{2\psi} = \eta^2 g(\Phi) \tag{13}$$

ansetzen, dann wird

$$2e^{2\psi}\psi_{|\nu} = \eta^2 g'\Phi_{|\nu}, \qquad \psi^{|\nu} = \tfrac{1}{2}\eta^2 e^{-2\psi}\Phi^{|\nu} g',$$

also

$$\psi^{|\nu}{}_{||\nu} = \tfrac{1}{2}\eta^2(e^{-2\psi}\Phi^{|\nu})_{||\nu} g' + \tfrac{1}{2}\eta^2 e^{-2\psi}\Phi^{|\nu}\Phi_{|\nu} g'',$$

und dann folgt aus (10) $g'' = 2$, also der von MAJUMDAR zuerst erkannte

*Satz 2.* Die allgemeinste mögliche Abhängigkeit der Funktionen $\psi$, $\Phi$ lautet

$$e^{2\psi} + \frac{a}{\eta^2} = \eta^2(\Phi - B)^2. \tag{14}$$

Setzen wir in diesem Falle

$$e^{-2\psi}\, d\Phi = dV, \tag{15}$$

[6] JORDAN, P.: a. a. O., S. 211.

[7] EHLERS, J.: Z. Physik **140**, 394 (1955), Abschnitt II, Gln. (15), (16).

so können wir (9) so umformen unter Benutzung von (14) und der daraus folgenden Gleichung $d\psi = \eta^2(\Phi - B)\,dV$:

$$\begin{aligned}\overline{G}_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu &= -2(d\psi^2 - \eta^2 e^{-2\psi}\,d\Phi^2)\\ &= -2(\eta^4(\Phi - B)^2 - \eta^2 e^{2\psi})\,dV^2 = -2a\,dV^2,\end{aligned}$$

d.h. aus (9) wird

$$\overline{G}_{\mu\nu} = -2a\,V_{|\mu}V_{|\nu}. \tag{16}$$

(10b) ist wegen (15) gleichbedeutend mit

$$V^{|\nu}{}_{||\nu} = 0, \tag{17}$$

und (10a) ist wegen (12) von selbst erfüllt, wenn (16), (17) erfüllt sind. Aus (14), (15) folgt weiter elementar ($C$, $d$ sind Konstanten):

$$\left.\begin{aligned}
&a = 0: \quad e^{-\psi} = \pm\eta(V + C), \qquad \Phi = \frac{-1}{\eta^2(V + C)} + B, && \text{(a)}\\
&a > 0: \quad e^{-\psi} = \pm\frac{\eta}{\sqrt{a}}\,\mathfrak{Sin}\left(\sqrt{a}\,V + d\right), && \\
&\qquad\qquad \Phi = -\frac{\sqrt{a}}{\eta^2}\,\mathfrak{Cotg}\left(\sqrt{a}\,V + d\right) + B, && \text{(b)}\\
&a < 0: \quad e^{-\psi} = \pm\frac{\eta}{\sqrt{-a}}\sin\left(\sqrt{-a}\,V + d\right), && \\
&\qquad\qquad \Phi = -\frac{\sqrt{-a}}{\eta^2}\cot\left(\sqrt{-a}\,V + d\right) + B. && \text{(c)}
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Setzen wir speziell $a = 0$, so erhalten wir die MAJUMDARschen Lösungen, gegeben durch

$$\overline{G}_{\mu\nu} = 0, \qquad \Delta V = 0. \tag{18a}$$

Ist $a \neq 0$, so ist (17) wieder eine Folge von (16), und wir erhalten den

*Satz 3.* Die elektrostatischen Felder mit abhängigen $\psi$, $\Phi$ und mit $a \neq 0$ sind vollständig bestimmt durch (16), (18b, c).

Übrigens kann man magnetostatische Felder ebenso behandeln, wie ich in meiner früheren Arbeit bemerkte. Schon eher hatte W. BONNOR einen diesbezüglichen schönen Satz gefunden, von ihm stammen weitere Untersuchungen über solche Felder[8].

## IV. Statische Vakuumfelder in der erweiterten Gravitationstheorie von JORDAN-THIRY

Ist

$$ds^2 = g_{kl}\,dx^k\,dx^l \tag{19}$$

[8] BONNOR, W. B.: Proc. Phys. Soc., Sect. A **66**, 145 (1953); **67**, 225 (1954).

das natürliche, d.h. mit Maßstäben und Uhren ausmeßbare Linienelement der Raum—Zeit, so lauten die Vakuumfeldgleichungen jetzt[9]

$$\left.\begin{aligned} \varkappa^{|j}{}_{||j} &= 0, \\ G_{kl} + \frac{\varkappa_{|k\,||\,l}}{\varkappa} - \zeta \frac{\varkappa_{|k}\varkappa_{|l}}{\varkappa^2} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Nach SCHÜCKING[10] sind die Gln. (19), (20) äquivalent mit

$$\widetilde{G}_{kl} = (\zeta - \tfrac{3}{2})\, u_{|k}\, u_{|l}, \tag{21}$$

wo $\widetilde{G}_{kl}$ der RICCI-Tensor der Metrik

$$d\tilde{s}^2 = \frac{\varkappa}{\varkappa_0}\, ds^2 \qquad (\varkappa_0 = \text{const}) \tag{22}$$

und

$$u = \log \frac{\varkappa}{\varkappa_0} \tag{23}$$

ist. Für statische Felder ist definitionsgemäß

$$\varkappa_{|0} = u_{|0} = 0, \tag{24}$$

und man kann setzen:

$$d\tilde{s}^2 = e^{2\psi}\, c^2\, dt^2 - e^{-2\psi}\, dl^2 \tag{25}$$

mit

$$\psi = \psi(x^{(\nu)}). \tag{26}$$

Die Gln. (21) mit (24) lauten dann in $R$:

$$\overline{G}_{\mu\nu} = -\,2\psi_{|\mu}\psi_{|\nu} + (\zeta - \tfrac{3}{2})\, u_{|\mu}\, u_{|\nu}, \tag{27}$$

$$\psi^{|\nu}{}_{||\nu} = 0. \tag{28}$$

Aus (27) folgt analog zu (12)

$$\psi^{|\nu}{}_{||\nu}\psi_{|\mu} - \tfrac{1}{4}(2\zeta - 3)\, u^{|\nu}{}_{||\nu}\, u_{|\mu} = 0. \tag{29}$$

Daraus ergibt sich der

*Satz 4.* Wenn $\psi$ und $u$ (oder äquivalent damit $g_{00}$ und $\varkappa$) unabhängige Funktionen sind, so ist (28) eine Folge von (27), und die statischen Feldgleichungen reduzieren sich auf die sechs Gln. (27).

Wir betrachten nun den Fall abhängiger $\psi$, $u$. Es gibt dann erstens die trivialen Fälle $u = \text{const}$ oder $\psi = \text{const}$. $u = \text{const}$ führt auf die EINSTEINschen Felder, vgl. II. $\psi = \text{const}$, o. B. d. A. $\psi = 0$, führt zu folgendem

[9] JORDAN, P.: a. a. O., S. 164, Gl. (6).
[10] JORDAN, P.: a. a. O., S. 208.

*Satz 5.* Ist $R$ ein dreidimensionaler Raum, $V$ ein Skalar und gilt (16), so ist

$$ds^2 = e^{-V}(c^2\,dt^2 - dl^2), \qquad \varkappa = \varkappa_0\, e^{V} \tag{30}$$

mit

$$\zeta = \tfrac{3}{2} - 2a \tag{31}$$

eine Lösung der JORDAN-THIRYschen Gleichungen.

Sei nun $\psi$ nicht konstant und

$$u = g(\psi). \tag{32}$$

Dann gilt (28) und wegen (29) auch

$$u^{|\nu}{}_{||\nu} = 0. \tag{33}$$

Daraus folgt mit (32):

$$u^{|\nu} = g'\,\psi^{|\nu}, \qquad u^{|\nu}{}_{||\nu} = g'\,\psi^{|\nu}{}_{||\nu} + g''\,\psi_{|\nu}\,\psi^{|\nu},$$

also $g'' = 0$. Damit haben wir den zu Satz 2 analogen

*Satz 6.* Die allgemeinste mögliche Abhängigkeit der Funktionen $\varkappa$, $\psi$ hat die Form

$$\varkappa = \varkappa_0\, e^{2b\psi} \qquad (\varkappa_0,\ b \text{ Konstanten}). \tag{34}$$

Der Satz 6 ist eine Verallgemeinerung einer Relation, die zuerst im Falle der kugelsymmetrischen HECKMANNschen Lösung aus den betreffenden speziellen Differentialgleichungen erschlossen wurde[11], hier sieht man ihren allgemeinen Grund, und zwar mit einer viel einfacheren Herleitung, als sie dort im speziellen Fall gegeben wurde.

Setzen wir (34) in (27) ein, so folgt mit (22), (25) der

*Satz 7.* Ist $R$ ein dreidimensionaler Raum, $V$ ein Skalar und gilt (16), so ist

$$ds^2 = e^{2(1-b)V}\,c^2\,dt^2 - e^{-2(1+b)V}\,dl^2, \qquad \varkappa = \varkappa_0\, e^{2bV} \tag{35}$$

eine Lösung der JORDAN-THIRYschen Feldgleichungen mit

$$a = 1 - b^2(2\zeta - 3). \tag{36}$$

Wir heben hervor, daß hierin eine Lösungsklasse enthalten ist, die der MAJUMDARschen in der EINSTEIN-MAXWELLschen Theorie entspricht:

*Satz 8.* Setzt man

$$b = \frac{1}{\sqrt{2\zeta - 3}} \tag{37}$$

und ist $V$ eine gewöhnliche Potentialfunktion,

$$\Delta V = 0, \tag{38}$$

[11] JORDAN, P.: a. a. O., S. 173, Gl. (8).

so ist

$$\left.\begin{aligned} ds^2 &= e^{2(1-b)V} c^2 dt^2 - e^{-2(1+b)V}(dx^2 + dy^2 + dz^2), \\ \varkappa &= \varkappa_0 e^{2bV} \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

eine Lösung der JORDAN-THIRYschen Feldgleichungen.

Die bisherige Untersuchung zeigt, daß jede Lösung von (16) elektrostatische EINSTEIN-MAXWELL-Felder, JORDAN-THIRYsche Gravitationsfelder und für $a > 0$ auch EINSTEINsche Gravitationsfelder liefert, ohne daß weitere Differentialgleichungen gelöst werden müssen. Man wird deshalb wünschen, die Räume (16) differentialgeometrisch zu kennzeichnen. Das soll jetzt versucht werden.

## V. Die Krümmung der Räume, die der Gleichung $\bar{G}_{\mu\nu} = -2a V_{|\mu} V_{|\nu}$ genügen

Nach RIEMANN definiert man die Krümmung eines beliebig dimensionalen metrischen Raumes in Abhängigkeit von der Flächenrichtung durch die Gleichung

$$K = -\frac{\frac{1}{4} G_{ijkl} S^{ij} S^{kl}}{\frac{1}{2} S_{kl} S^{kl}}. \tag{40}$$

$K$ ist das GAUSSsche Krümmungsmaß einer durch den betreffenden Punkt in der „Richtung" $S^{ij}$* hindurchgelegten geodätischen Fläche**.

Verstehen wir unter $\delta^{ijr}_{kls}$ das von MURNAGHAN eingeführte verallgemeinerte KRONECKER-Symbol[12], so gilt, wie man leicht bestätigt, die Identität

$$-\tfrac{1}{4} G_{ij}{}^{kl} \delta^{ijr}_{kls} = G^r_s - \tfrac{1}{2} \delta^r_s G. \tag{41}$$

Nun denken wir uns einen dreidimensionalen Raum mit positiv definiter Metrik gegeben. Dann kann man eine Flächenrichtung statt durch einen Tensor $S^{ij}$ durch den zugeordneten Normalenvektor

$$n_l = \tfrac{1}{2} E_{ijl} S^{ij}, \qquad S^{ij} = E^{ijl} n_l \tag{42}$$

kennzeichnen, wobei $E_{ijl}$ den EDDINGTONschen Permutationstensor[13] bedeutet. Setzt man das in (40) ein und verwendet die Identitäten

$$E^{ijr} E_{kls} = \delta^{ijr}_{kls} \tag{43}$$

und (41), so erhält man für einen $R_3$ die schöne Formel

$$K = \frac{(G_{rs} - \frac{1}{2} g_{rs} G) n^r n^s}{n_r n^r} = \frac{G_{rs} n^r n^s}{n_r n^r} - \frac{1}{2} G, \tag{44}$$

* Spannen die Vektoren $a^i$, $b^i$ die Fläche auf, so ist $S^{ij} = a^i b^j - a^j b^i$.

** Siehe z. B. EISENHART, L. P.: Riemannian Geometry, S. 79 ff. Princeton 1949.

[12] MURNAGHAN, F. D.: Amer. Math. Monthly **32**, 233 (1925).

[13] EDDINGTON, A. S.: The mathematical theory of relativity, S. 107. Cambridge 1923.

aus der man z.B. die gewöhnlich umständlicher bewiesene Tatsache abliest, daß $G_{rs} = \frac{G}{3} g_{rs}$ für dreidimensionale Räume isotroper Krümmung kennzeichnend ist*.

Uns interessiert folgender aus (44) folgender Satz:

*Satz 9.* Die Räume (16) sind dadurch charakterisiert, daß ihre RIEMANNsche Krümmung sich in Abhängigkeit von der Richtung genau so mit Hilfe eines Skalars $V$ ausdrücken läßt wie (bis auf die Konstante $-2a$) in einem klassischen elektrostatischen Feld die Normalspannung durch das Potential:

$$K = -2a\left[\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 - \frac{1}{2}\Delta_1 V\right]. \tag{45}$$

$\left(\frac{\partial}{\partial n} \equiv \text{Differentiation in Richtung der Normale } n^l \text{ der Flächenrichtung}, \right.$
$\left. \Delta_1 \equiv g^{rs}\frac{\partial}{\partial x^r}\frac{\partial}{\partial x^s} \equiv \text{Differentialoperator erster Ordnung}\right)$.

Durch den Satz 9 wird besonders deutlich, wie durch EINSTEIN die Gravitation „geometrisiert" wird: Die Spannungen in einem starren euklidischen Raum werden ersetzt durch die Krümmungen eines schmiegsamen RIEMANN-Raumes, und zwar ist die Krümmung [für $a=1$, vgl. (7)] in Richtung der Kraftlinien (= Orthogonaltrajektorien zu $\psi = \text{const}$) minimal und negativ, senkrecht dazu maximal und positiv, und zwar von gleichem Betrage.

Übrigens folgt aus $V^{|\nu}{}_{||\nu} = 0$, daß $\oint \frac{\partial V}{\partial n} do$, erstreckt über eine beliebige eine Singularität umhüllende Fläche, eine dieser Singularität zugehörende Invariante ist. Im Falle eines Gravitationsfeldes ($a=1$, $V=\psi$, siehe II) ist

$$M = \frac{2}{\varkappa}\oint \frac{\partial V}{\partial n} do \tag{46}$$

die Masse, im Falle eines elektrostatischen Feldes gemäß Satz 3 ist[14]

$$e = -\oint \frac{\partial V}{\partial n} do \tag{47}$$

die Ladung, die dieser Singularität entspricht.

Man kann die Gl. (16) auch durch ein invariantes räumliches Variationsprinzip ersetzen, nämlich

$$\delta \int (\overline{G} + 2a\,\Delta_1 V)\sqrt{\bar{\gamma}}\, d^3x = 0. \tag{48}$$

Zu variieren sind in einem beliebigen beschränkten Bereich die $\bar{\gamma}_{\mu\nu}$ von $R$ und $V$.

* Nach HERGLOTZ (1916) folgt daraus weiter $G = \text{const}$, so daß es sich um einen Raum konstanter Krümmung handelt; damit hat man den SCHURschen Satz für $n=3$, ohne die Identität von BIANCHI benutzt zu haben.

[14] EHLERS, J.: Z. Physik **140**, 394 (1955), Abschnitt II, Gl. (18).

## VI. Einige Bemerkungen über Lösungen der Gl. (16)

Die einfachste Lösung von (16) ist natürlich $a = 0$, $dl^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$, sie führt auf die MAJUMDARsche Lösung und ihr Analogon in der erweiterten Gravitationstheorie. Für $a \neq 0$ wird man zunächst die axialsymmetrischen Lösungen suchen. Setzt man

$$dl^2 = e^{2\chi(z,r)}(dz^2 + dr^2) + r^2 d\varphi^2, \tag{49}$$

so liefert eine kleine Rechnung:

$$\overline{G}_{\varphi\varphi} = \overline{G}_{\varphi z} = \overline{G}_{\varphi r} = 0, \tag{50}$$

und von (16) bleibt nur nach

$$\left.\begin{aligned} \Delta_2 \chi + \frac{\chi_{|r}}{r} &= -2a V_{|z}^2 \\ \Delta_2 \chi - \frac{\chi_{|r}}{r} &= -2a V_{|r}^2 \qquad \left(\Delta_2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) \\ -\frac{\chi_{|z}}{r} &= -2a V_{|z} V_{|r}, \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

woraus sofort folgt:

$$\left.\begin{aligned} &\chi = a \int r\{2 V_{|z} V_{|r}\, dz + (V_{|r}^2 - V_{|z}^2)\, dr\}, \\ &\Delta V = 0, \qquad \left(\Delta \equiv \frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial z} r \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r}\right)\right) \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

und umgekehrt folgt aus (52) wieder (51). Dabei ist noch (52b) die Integrabilitätsbedingung zu (52a). Mit Satz 3 zusammen haben wir damit die WEYLschen Lösungen auf einem sehr befriedigenden Wege gewonnen. Zugleich aber liefert uns (52) zusammen mit Satz 5 oder Satz 7 axialsymmetrische statische Felder der erweiterten Gravitationstheorie. Das dem WEYLschen kanonischen Linienelement entsprechende ist entweder (Satz 5)

$$ds^2 = e^{-V} c^2 dt^2 - e^{-V+\chi}(dz^2 + dr^2) - r^2 e^{-V} d\varphi^2 \tag{53}$$

oder (Satz 7)

$$ds^2 = e^{2(1-b)V} c^2 dt^2 - e^{-2(1+b)V+\chi}(dz^2 + dr^2) - r^2 e^{-2(1+b)V} d\varphi^2. \tag{54}$$

Natürlich sind die kugelsymmetrischen Felder in (49), (52) enthalten. Wir wollen aber noch zeigen, wie man die kugelsymmetrischen Lösungen von (16) sehr einfach direkt bestimmen kann. Dazu benutzen wir folgenden

*Hilfssatz*[15]. Ist $F$ eine Fläche mit dem GAUSSschen Krümmungsmaß $K$ und der Metrik $d\sigma^2 = \gamma_{jl}\, dx^j dx^l$ $(j, l = 1, 2)$, so gilt für den

[15] JORDAN, P.: a. a. O., S. 40ff., (2), (6). Der Hilfssatz des Textes ergibt sich aus dieser Formel und der Tatsache, daß für eine Fläche stets $G_{kl} = -K g_{kl}$ ist (EISENHART: Intr. to Diff. Geom., S. 149., Princeton 1947).

RICCI-Tensor des Raumes mit

$$dl^2 = dr^2 + h^2(r)\, d\sigma^2: \tag{55}$$

$$\left.\begin{aligned} &\overline{G}_{rr} = 2\frac{h''}{h}, \quad \overline{G}_{r1} = \overline{G}_{r2} = 0, \\ &\overline{G}_{jl} = \left(\frac{1}{2}(h^2)'' - K\right)\gamma_{jl} \qquad \left(' \equiv \frac{d}{dr}\right). \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Setzen wir nun

$$dl^2 = dr^2 + h^2(r)\ (d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\varphi^2), \tag{57}$$

so reduzieren sich offensichtlich die Gln. (16) wegen (56) und $K = 1$ auf

$$\frac{h''}{h} + aV'^2 = 0, \qquad (h^2)'' = 2. \tag{58}$$

Diese elementaren Differentialgleichungen führen sofort mühelos zu dem Ergebnis (mit passender Wahl des Nullpunktes von $r$):

$$\left.\begin{aligned} a > 0: \quad & dl^2 = dr^2 + (r - 2m)\, r(d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\varphi^2), \\ & V = \frac{1}{2\sqrt{a}} \log\left(1 - \frac{2m}{r}\right). \\ a < 0: \quad & dl^2 = dr^2 + (r^2 + m^2)(d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\varphi^2), \\ & V = \frac{-1}{\sqrt{-a}} \operatorname{arc\,cotg}\left(\frac{r}{m}\right) \qquad (m = \text{const}). \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Nach II erhält man für $a = 1$ ohne weitere Rechnung die SCHWARZSCHILD-Lösung. Dies dürfte der einfachste Weg zur SCHWARZSCHILD-Lösung sein; man braucht lediglich (7) und (56) — Formeln, die ohnehin auch für andere Fragen von Interesse sind — und erhält sofort (8) und damit die Lösung, ohne ein einziges $\Gamma$-Symbol, ja sogar ohne die $G_{kl}$ zu $ds^2$ ausrechnen zu müssen.

Wendet man Satz 3 auf (59) an, so erhält man die bekannte REISSNERsche Lösung[16] für das Feld einer Punktladung, und die Sätze 5 und 7 führen auf die HECKMANNsche Lösung[17].

Geht man wieder von (55) aus und setzt $d\sigma^2 = dx^2 + dy^2$, also $K = 0$, so erhält man ebenso einfach ebene Felder. Man kann leicht sehen, daß damit die Möglichkeiten, aus (55) Lösungen von (16) zu erhalten, erschöpft sind.

Dr. J. EHLERS, Hamburg 19, Bei der Apostelkirche 22

[16] REISSNER: Ann. Phys. **50**, 106 (1916).

[17] JORDAN, P.: a. a. O., S. 172ff. HECKMANN, O., P. JORDAN u. W. FRICKE: Astrophys. Z. **28**, 113 (1951).

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 249–256 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe

# Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen

## III. Strenge Lösung des Beugungsproblems für divergente Lichtbündel (Zylinderwellen)

Von

E. H. WAGNER*

Mit 4 Figuren im Text

*(Eingegangen am 15. September 1955)*

Die Beugung von Zylinderwellen an laufenden Ultraschallwellen in Flüssigkeiten wird als strenges Randwertproblem der MAXWELLschen Theorie behandelt. Für die entstehenden Beugungsfelder wird eine Integraldarstellung angegeben, die aus der Lösung des entsprechenden Problems für ebene Wellen durch Superposition gewonnen wird. Die Theorie dient zur Deutung der Experimente über die Beugung divergenter Lichtbündel an Ultraschallwellen, die erstmals von BERGMANN und GOEHLICH beschrieben werden.

### 1. Einleitung

Die Beugung von Licht an Ultraschallwellen kann nicht nur mit parallelem, sondern auch mit divergentem Primärbündel beobachtet werden. Entsprechende Experimente wurden zuerst von BERGMANN und GOEHLICH[1], später von LEVI[2] und HEINEMANN[3] beschrieben. Fig. 1 zeigt die benutzte Versuchsanordnung in einfachster Form: Eine senkrecht zur Zeichenebene stehende, linienförmige Lichtquelle $Q$ (Fadenlampe oder beleuchteter Spalt) liefert ein divergentes Bündel mit einem halben Öffnungswinkel von etwa 10°, das die mit Flüssigkeit gefüllte, beschallte Küvette durchstrahlt. Besonders eindrucksvoll sind die Beugungsbilder, die man auf dem parallel zur

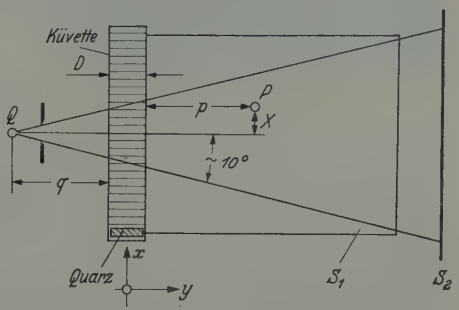



Fig. 1. Experimentelle Anordnung nach BERGMANN und GOEHLICH. $S_1$, $S_2$ Beobachtungsschirme; $Q$ Lichtquelle (Quellpunkt); $P$ Aufpunkt

* Zur Zeit University of Liverpool, Dept. of Theoretical Physics.

[1] BERGMANN, L., u. H. J. GOEHLICH: Sitzgsber. schles. Ges. vaterl. Kultur **108**, 47 (1936); Phys. Z. **38**, 9 (1937).

[2] LEVI, F.: Nature, Lond. **140**, 969 (1937).

[3] HEINEMANN, E.: Optik **9**, 486 (1952).

Zeichenebene liegenden Schirm $S_1$ beobachtet (Fig. 2). Sie zeigen ein sehr schmales und helles Lichtbündel (im folgenden als „Strahlerscheinung" bezeichnet), das ebenfalls divergent ist und dessen Achse parallel zu den Schallwellenfronten verläuft. Dreht man die letzteren, so dreht sich die Strahlerscheinung mit (Fig. 2b).

Die *Strahlerscheinung* von Fig. 2 entsteht durch Überlagerung aller Beugungsordnungen. Levi und Heinemann haben zwischen der Küvette und dem Schirm $S_2$ noch eine Linse in den Strahlengang eingeschaltet, die für die einzelnen Beugungsordnungen getrennte reelle Bilder der Lichtquelle $Q$ entwirft. Eine in der Bildebene von $Q$ angebrachte Blende erlaubt dann die Ausblendung einzelner Beugungsordnungen, wie sie vom divergenten Primärbündel erzeugt werden.

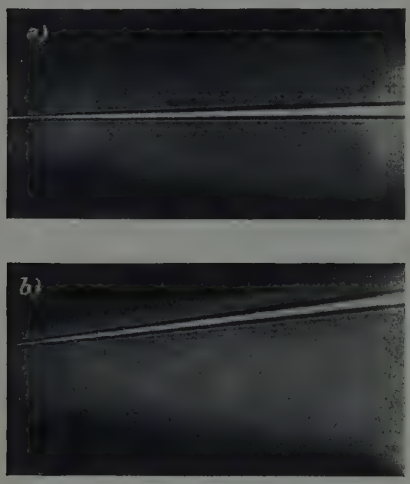



Fig. 2 a u. b. Beugungsbilder auf dem Schirm $S_1$ nach Bergmann und Goehlich

Zur theoretischen Deutung dieser Versuche darf man ein ebenes Problem voraussetzen und das divergente Primärbündel durch Zylinderwellen beschreiben, die vom Quellpunkt $Q$ auf der Vorderseite der Küvette ausgehen. Allerdings wurde die Beugung von Zylinderwellen an einem Gitter unsres Wissens bisher noch nicht behandelt*.

Zylinderwellen lassen sich jedoch aus ebenen Wellen mit kontinuierlich variablen Ausbreitungsrichtungen superponieren. Da die aus der Maxwellschen Theorie folgenden Wellengleichungen und Grenzbedingungen des Problems linear sind, kann man deshalb auch die Lösung des Beugungsproblems für Zylinderwellen durch Superposition gewinnen, wenn man das Beugungsproblem für eine ebene Primärwelle am Ultraschallwellengitter bei beliebiger Einfallsrichtung beherrscht. Man hat einfach die für ebene Wellen gefundene Lösung in der Weise zu superponieren, wie man aus ebenen Wellen eine Zylinderwelle superponiert und erhält dann eine Integraldarstellung für die Lösung des Zylinderwellenproblems.

* E. Heinemann [Optik **9**, 486 (1952)] referiert zwar qualitativ einige Ergebnisse einer wellentheoretischen Behandlung des Problems, sie scheinen jedoch mit unserer strengen Lösung nicht übereinzustimmen.

Die Durchführung dieses Programms mit Hilfe der vom Verfasser a. a. O.[4] angegebenen strengen Lösung für die Beugung ebener Lichtwellen am Ultraschallwellengitter bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2. Die Integraldarstellung der einfallenden Zylinderwelle

In I wurde das Beugungsproblem für eine ebene einfallende Lichtwelle in zwei Dimensionen

$$\psi^{\text{einf}} = B_0^Q \, e^{i[kx+\bar{l}_0 y-\omega_0 t]} \tag{1}$$

gelöst, wobei das in Fig. 1 eingezeichnete Koordinatensystem zugrunde gelegt ist ($z$-Achse senkrecht zur Zeichenebene)*. Hier soll die Beugung allgemeiner Zylinderwellen von beliebiger Ordnung $j$ behandelt werden, die vom Quellpunkt** $Q=(x_Q, y_Q)$ auf der Vorderseite der Küvette (also $y_Q < -D/2$) ausgehen.

Wir zeigen zunächst, daß man eine solche Zylinderwelle aus ebenen Wellen der Form (1) superponieren kann, indem man

$$B_0^Q\langle k\rangle = \frac{1}{\pi}\left(\frac{k+i\bar{l}_0}{K}\, e^{-i\pi/2}\right)^j \frac{1}{\bar{l}_0}\, e^{-i[kx_Q+\bar{l}_0 y_Q]} \quad *** \tag{2}$$

setzt und $\psi^{\text{einf}}$ über $k$ von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert, wodurch man

$$\Psi^{j,\text{einf}} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{k+i\bar{l}_0}{K}\, e^{-i\pi/2}\right)^j e^{i[k(x-x_Q)+\bar{l}_0(y-y_Q)-\omega_0 t]}\,\frac{dk}{\bar{l}_0} \tag{3}$$

erhält. Die Verzweigungspunkte der 2-wertigen Funktion

$$\bar{l}_0 = \bar{l}_0\langle k\rangle = \sqrt{K^2-k^2}$$

* Teil I, Gl. (30) mit (20), (29) und (32). Die skalare Wellenfunktion $\psi$ (ebenso $\Psi$ im folgenden) bedeutet

a) die $z$-Komponente $A_z$ des durch $\mathfrak{B} = \text{rot}\,\mathfrak{A}$ definierten, üblichen Vektorpotentials für den elektrischen Polarisationsfall,

b) die $z$-Komponente $F_z$ eines durch $\mathfrak{D} = \text{rot}\,\mathfrak{F}$ definierten Vektorpotentials für den magnetischen Polarisationsfall. Sie beschreibt die Lichtwellen vektoriell nach der MAXWELLschen Theorie, da die beiden übrigen Komponenten von $\mathfrak{A}$ bzw. $\mathfrak{F}$ verschwinden (vgl. Abschn. 4 und I, Abschn. 3).

** Wir wollen der Einfachheit halber die der ebenen Behandlung des Problems angemessene Sprechweise benutzen, d.h. wir sprechen von Punkten oder ebenen Kurven statt von 3-dimensionalen Geraden oder Zylinderflächen senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1.

*** Die schon in Teil I und II eingeführten Bezeichnungen benutzen wir hier und im folgenden ohne besondere Erklärung.

[4] WAGNER, E. H.: Z. Physik **141**, 604, 622 (1955), im folgenden als I und II zitiert. Explizit werden hier zunächst nur die Ergebnisse des Teils I vorausgesetzt, obwohl für praktische Zwecke die Näherungen des Teils II unbedenklich verwendet werden dürfen.

sind dabei in der in Fig. 3 angedeuteten Weise zu umlaufen; $\bar{l}_0$ ist auf dem eingezeichneten Integrationsweg entweder positiv reell oder positiv imaginär.

Zum Beweis führen wir zunächst im Ortsraum und im $k$-Raum Polarkoordinaten ein

$$\left.\begin{aligned} x - x_Q = R\cos\varphi, \qquad & y - y_Q = R\sin\varphi \\ k = K\cos\sigma, \qquad \bar{l}_0 = K\sin\sigma, \qquad & K = \sqrt{k^2 + \bar{l}_0^2} = \omega_0/c \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

und transformieren dann das Integral (3) in ein solches über $\sigma$:

$$\Psi^{j,\,\mathrm{einf}} = -\frac{1}{\pi} e^{-i\omega_0 t} \int_{\mathfrak{C}} e^{i[j(\sigma-\pi/2)+KR\cos\langle\sigma-\varphi\rangle]} d\sigma. \tag{5}$$

Die reelle $k$-Achse von Fig. 3 geht durch die komplexe Abbildung (4) in den Integrationsweg $\mathfrak{C}$ der Fig. 4 über. Man übersieht leicht, daß das Integral (5) nur in den nichtschraffierten $\sigma$-Halbstreifen der Fig. 4 konvergiert, weil dort ($Im$ bezeichnet den Imaginärteil)

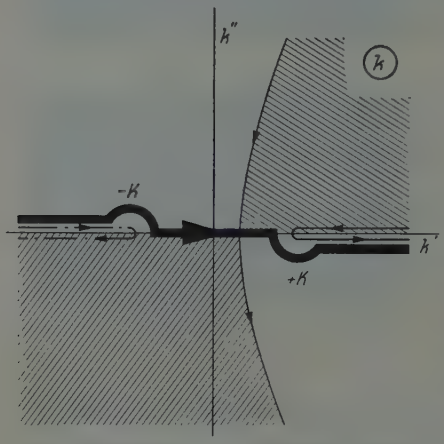



Fig. 3. Integrationsweg in der komplexen $k$-Ebene ($k = k' + ik''$)

$$Im\cos\langle\sigma - \varphi\rangle = -\sin\langle\sigma' - \varphi\rangle \operatorname{Sin}\sigma'' > 0$$

ist ($\sigma = \sigma' + i\sigma''$). Da wir uns nur für das Beugungsfeld vor dem Quellpunkt interessieren ($y > y_Q$), bleibt $\varphi$ auf das Intervall $0 < \varphi < \pi$ beschränkt; $\mathfrak{C}$ verläuft also stets im Konvergenzgebiet. Schließlich ist auf dem Integrationsweg

$$\bar{l}_0 = K\sin\sigma = K(\sin\sigma' \operatorname{Cof}\sigma'' + i\cos\sigma' \operatorname{Sin}\sigma'')$$

entweder positiv reell ($\sigma'' = 0$) oder positiv imaginär ($\sigma' = 0$ und $\sigma'' > 0$ oder $\sigma' = \pi$ und $\sigma'' < 0$). Entsprechende Markierungen in Fig. 3 und 4 sollen andeuten, wie sich die einzelnen Bereiche der $\sigma$-Ebene vermöge der Abbildung $\sigma = \arccos\langle k/K\rangle$ auf die unendlich-vielblättrige RIEMANNsche $k$-Fläche übertragen. Von dieser Fläche haben wir in Fig. 3 allerdings nur ein einziges Blatt gezeichnet, das mit den folgenden Blättern über die von $+K$ nach $+\infty$ und $-K$ nach $-\infty$ verlaufenden Verzweigungsschnitte zusammenhängt.

Vom Integral (5) läßt sich nun aber durch die Substitution

$$w = \sigma - \varphi$$

sofort die SOMMERFELDsche Integraldarstellung der HANKEL-Funktion erster Art abspalten. Man erhält

$$\Psi^{j,\text{einf}} = + e^{i(j\varphi-\omega_0 t)} \frac{1}{\pi} \int_{\mathfrak{C}_1} e^{i[j(w-\pi/2)+KR\cos w]}\, dw,$$

wobei der Integrationsweg $\mathfrak{C}_1$ von $-\varphi + i\infty$ über $-\varphi$ und $\pi-\varphi$ nach $\pi-\varphi-i\infty$ verläuft; es ist demnach[5]

$$\Psi^{j,\text{einf}} = e^{i(j\varphi-\omega_0 t)} H_j^{(1)} \langle KR \rangle. \tag{6}$$

Wie behauptet, stellt also $\Psi^{j,\text{einf}}$ eine vom Quellpunkt $Q$ ausgehende, allgemeine Zylinderwelle der Ordnung $j$ dar. Sie genügt wegen der Zeitabhängigkeit $\exp\langle -i\omega_0 t\rangle$ dem Ausstrahlungsprinzip.

Zur Deutung der Versuche von BERGMANN und GOEHLICH, LEVI und HEINEMANN genügt es, wenn man das divergente Bündel einfach durch eine radialsymmetrische Zylinderwelle ($j=0$) beschreibt und die bündelbegrenzende Blende außer acht läßt. Streng läßt sich ein begrenztes Bündel nur durch eine Reihenentwicklung nach allgemeinen Zylinderwellen (6) beschreiben.

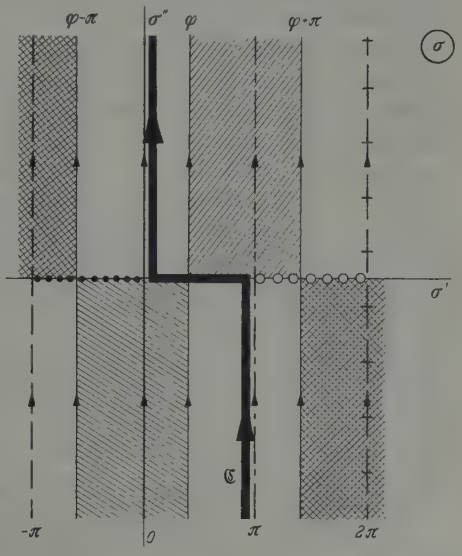



Fig. 4. Integrationsweg in der komplexen $\sigma$-Ebene ($\sigma=\sigma'+i\sigma''$)

### 3. Integraldarstellung des Beugungsfelds auf der Rückseite der Küvette

Bei ebenen Lichtwellen läßt sich die Lösung des Beugungsproblems für die Rückseite der Küvette als Summe von ebenen Wellen mit $x$-Ausbreitungskomponenten $k+\nu b$ und Frequenzen $\omega_0+\nu\omega'$ darstellen:

$$\psi^P = B_0^Q\, e^{-i\overline{l}_0 D/2} \sum_\nu b_\nu^P \langle k \rangle\, e^{i[(k+\nu b)x+\overline{l}_y(y-D/2)-(\omega_0+\nu\omega')t]}\ *. \tag{7}$$

Ersetzt man nun $B_0^Q$, die Amplitude der Primärwelle (1), durch den Ausdruck (2) und integriert über alle $k$ von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhält

* Teil I, Gl. (34) mit (20), (29) und (42).

[5] SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, Partielle Differentialgleichungen, Kap. 4, insbes. die dortige Gl. (19.22). Leipzig 1947.

man unmittelbar die gesuchte Integraldarstellung für das Beugungsfeld, das durch die Zylinderwelle (6) erzeugt wird:

$$\Psi^{j,P} = \sum_{\nu} e^{i[\nu b x - (\omega_0 + \nu\omega')t]} J_\nu^{j,P} \tag{8a}$$

$J_\nu^{j,P}$ steht als Abkürzung für die Integrale

$$J_\nu^{j,P} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} b_\nu^P \langle k \rangle \left( \frac{k + i\bar{l}_0}{K} e^{-i\pi/2} \right)^j e^{i[k(x-x_Q) + \bar{l}_\nu (y - D/2) - \bar{l}_0 (y_Q + D/2)]} \frac{dk}{\bar{l}_0} \tag{8b}$$

in denen die $y$-Ausbreitungskomponenten $\bar{l}_0$ und $\bar{l}_\nu$ wieder positiv reell oder positiv imaginär einzusetzen sind.

Die Amplituden $b_\nu^P \langle k \rangle$ der einzelnen ebenen Wellen in (7) wurden in I durch die dortigen Gln. (43) gerade so bestimmt, daß die Partikularlösung (7) für jedes $k$ den Grenzbedingungen der MAXWELLschen Theorie [I, Gln. (13) und (16) mit (15)] genügt. Damit genügt auch die Lösung (8) denselben Grenzbedingungen.

Zur Auswertung der Integrale $J_\nu^{j,P}$ muß natürlich eine der jeweiligen Fragestellung angemessene Näherungsmethode herangezogen werden, wobei nur von einer analytischen Näherungsmethode übersichtliche Ergebnisse erwartet werden können. Für den physikalisch wichtigsten Fall — Aufpunkt $P$ und Quellpunkt $Q$ in großem Abstand von der Küvette — soll a. a. O.[6] eine asymptotische Entwicklung dieser Integrale angegeben werden, mit der die in der Einleitung beschriebenen Versuche hinreichend genau erfaßt werden können.

Zur Vorbereitung dieser Rechnungen schreiben wir die Integrale noch etwas um, indem wir die $y$-Ausbreitungskomponente

$$\bar{l}_\nu = \sqrt{(K + \nu c' b/c)^2 - (k_x + \nu b)^2} \tag{9a}$$

und entsprechend $\bar{l}_0$ (mit $\nu = 0$) explizit einsetzen und die positiven Abstände

$$\left.\begin{aligned} p &= y - D/2 = \text{Abstand des Aufpunkts } P = (x, y) \text{ von der Vorderseite der Küvette,} \\ q &= -y_Q - D/2 = \text{Abstand des Quellpunkts } Q = (x_Q, y_Q) \text{ von der Rückseite der Küvette,} \\ \text{sowie} \quad X &= x - x_Q \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

einführen. Damit wird dann

$$\left.\begin{aligned} J_\nu^{j,P}\langle p, q, X\rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{k + i\sqrt{K^2 - k^2}}{K} e^{-i\pi/2} \right)^j \frac{b_\nu^P \langle k \rangle}{\sqrt{K^2 - k^2}} \times \\ \times \exp\langle i [p \sqrt{(K + \nu c' b/c)^2 - (k + \nu b)^2} + q\sqrt{K^2 - k^2} + X k] \rangle \, dk. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

## 4. Energiedichte und Energiestromdichte im Außenraum

Wir wollen nun die Intensität der durch einfallende Zylinderwellen auf der Rückseite der Küvette erzeugten Beugungsfelder berechnen. In der Flüssigkeit ist ja die Dielektrizitätskonstante orts- und zeit-

[6] Teil IV, Z. Physik (im Druck) zitiert als IV.

abhängig, zwischen dem Schallwellenfeld und dem Lichtwellenfeld wird Energie ausgetauscht, so daß für das letztere allein kein Energieerhaltungssatz mehr gilt. Im Außenraum dagegen haben Energiedichte $W$ und POYNTING-Vektor $\mathfrak{S}$ die gewohnte Form

$$W = (1/8\pi)(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2), \qquad \mathfrak{S} = (c/4\pi)[\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}]. \tag{11}$$

In $W$ und $\mathfrak{S}$ führen wir nun die Potentialfunktionen $A_z$ für den elektrischen bzw. $F_z$ für den magnetischen Polarisationsfall ein, für die wir bisher einfach zusammenfassend $\Psi$ geschrieben haben (vgl. Fußnote *, S. 251). Beim elektrischen Polarisationsfall liegt $\mathfrak{E}$ parallel zur $z$-Achse und $\mathfrak{H}$ in der $xy$-Ebene, es ist (vgl. I)

$$\left.\begin{aligned} &E_x = E_y = H_z = 0 \\ \text{und} \quad &H_x = \frac{\partial A_z}{\partial y}, \quad H_y = -\frac{\partial A_z}{\partial x}, \quad E_z = -\frac{1}{c}\frac{\partial A_z}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

Für den magnetischen Polarisationsfall wird analog dazu

$$\left.\begin{aligned} &H_x = H_y = E_z = 0 \\ \text{und} \quad &\varepsilon E_x = \frac{\partial F_z}{\partial y}, \quad \varepsilon E_y = -\frac{\partial F_z}{\partial x}, \quad H_z = +\frac{1}{c}\frac{\partial F_z}{\partial t}, \end{aligned}\right\} \tag{12b}$$

wobei für den Außenraum $\varepsilon = 1$ zu setzen ist. Einsetzen der Feldstärkenkomponenten nach (12) in (11) liefert wieder identische Formen in $A_z$ bzw. $F_z$ für $W$ und $\mathfrak{S}$; man kann deshalb auch hier wieder beide Polarisationsfälle formal gleichzeitig behandeln. Allerdings muß man zur Berechnung der quadratischen Energiegrößen $W$ und $\mathfrak{S}$ reelle Wellenfunktionen verwenden, wir schreiben deshalb $Re\,\Psi^{j,P} = (\frac{1}{2})(\Psi^{j,P} + \Psi^{j,P*})$ an Stelle von $A_z$ bzw. $F_z$ für das Beugungsfeld auf der Rückseite der Küvette. So wird die Energiedichte

$$\left.\begin{aligned} W = \frac{1}{32\pi}\Bigg[\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial x} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial x}\right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial y} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial y}\right)^2\Bigg] \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und die Energiestromdichte

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S} = -\frac{1}{16\pi}\left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial t}\right) \times \\ \times \left[\left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial x} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial x}\right)\mathfrak{x} + \left(\frac{\partial \Psi^{j,P}}{\partial y} + \frac{\partial \Psi^{j,P*}}{\partial y}\right)\mathfrak{y}\right] \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

($\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$ Einheitsvektoren in den zugehörigen Achsenrichtungen).

Beobachtbar ist nur der zeitliche Mittelwert $\overline{W}$ bzw. $\overline{\mathfrak{S}}$ der Energiedichte bzw. der Energiestromdichte. Zur Berechnung dieser Mittelwerte

darf man annehmen, daß die primäre Lichtfrequenz $\omega_0$ ein ganzzahliges Vielfaches der Schallfrequenz $\omega'$ beträgt ($\omega_0/\omega' \simeq 10^7$). Die Mittelwertbildung über eine Schallperiode $2\pi/\omega'$ liefert dann nach Einsetzen des Beugungsfelds (8) mit $K = \omega_0/c$ und $b = \omega'/c'$

$$\left.\begin{aligned} \overline{W} &= \sum_\nu \overline{W}_\nu \\ \overline{W}_\nu &= \frac{1}{16\pi}\left[(K + \nu c' b/c)^2 \left|J_\nu^{j,P}\right|^2 + \left|\frac{\partial}{\partial x} e^{i\nu b x} J_\nu^{j,P}\right|^2 + \left|\frac{\partial}{\partial y} J_\nu^{j,P}\right|^2\right] \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{S}} &= \sum_\nu \overline{\mathfrak{S}}_\nu \\ \overline{\mathfrak{S}}_\nu &= \frac{i c (K + \nu c' b/c)}{16\pi} \times \\ &\times \left[\left(e^{i\nu b x} J_\nu^{j,P} \frac{\partial}{\partial x} e^{-i\nu b x} J_\nu^{j,P*} - e^{-i\nu b x} J_\nu^{j,P*} \frac{\partial}{\partial x} e^{i\nu b x} J_\nu^{j,P}\right)\mathfrak{x} + \right. \\ &\left. + \left(J_\nu^{j,P} \frac{\partial}{\partial y} J_\nu^{j,P*} - J_\nu^{j,P*} \frac{\partial}{\partial y} J_\nu^{j,P}\right)\mathfrak{y}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Der Zeitmittelwert von Energiedichte bzw. Energiestromdichte berechnet sich also einfach durch Summation der betreffenden Größe über alle Beugungsordnungen; Interferenzen zwischen verschiedenen Beugungsordnungen treten nicht auf. Dieses Resultat war von vorneherein zu erwarten, da die Beugungswellen verschiedener Ordnung $\nu$ verschiedene Frequenzen $\omega_0 + \nu\omega'$ haben. Die Diskussion der berechneten Intensitätsverteilungen und ein Vergleich mit den Experimenten soll dem folgenden Teil IV vorbehalten bleiben.

Zu danken habe ich Herrn Professor Dr. E. Fues (Stuttgart) für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Professor Dr. F. Wolf für den Arbeitsplatz in seinem Institut. Herrn Dr. E. Schreuer (Braunschweig, früher Karlsruhe) verdanke ich den Hinweis auf die Experimente mit divergentem Bündel, durch den ich zur Beschäftigung mit diesem Gegenstand angeregt wurde.

Dr. E. H. Wagner, Karlsruhe,
Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 257—265 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

# Eine dem modifizierten COULOMB-Feld angepaßte Erweiterung des BORNschen Verfahrens

Von

J. v. BEHR und H. MARSCHALL

Mit 1 Figur im Text

*(Eingegangen am 22. September 1955)*

Zur Berechnung der Streuung geladener Teilchen an Kernen endlicher Ausdehnung wird eine Erweiterung der BORNschen Näherung angegeben. Da die Wechselwirkung der Stoßpartner über ein im Kernbereich modifiziertes COULOMB-Feld geschieht, wird als Ausgangsfunktion für die Näherung an Stelle der sonst benutzten ebenen Welle eine COULOMB-Eigenfunktion benutzt.

## 1. Einleitung

Berücksichtigt man bei der Kernstreuung geladener Teilchen die endliche Ausdehnung der Streuzentren, so bewirkt das im Kernbereich modifizierte COULOMB-Potential bekanntlich einen erheblichen Rechenaufwand für die Bestimmung des Streuquerschnitts, bzw. für die Berechnung der Streuanomalie. Am kleinsten sind die rechentechnischen Schwierigkeiten bei dem zur Behandlung von Streuproblemen aller Art viel benutzten Verfahren der BORN*schen Näherung*. Leider versagt diese jedoch im Falle modifizierter COULOMB-Felder im allgemeinen vollständig, so daß nicht einmal eine Orientierung über das zu erwartende Ergebnis möglich wird. In den ersten beiden Abschnitten der vorliegenden Arbeit wird daher das BORNsche Verfahren so abgeändert, daß es sich besonders zur Behandlung solcher Streuprobleme eignet, bei welchen eine lediglich im Kernbereich abgeänderte COULOMB-Wechselwirkung der Stoßpartner vorhanden ist. Im letzten Abschnitt wird die erweiterte BORNsche Methode mit der MOTTschen Partialwellenmethode kombiniert, wodurch in vielen Fällen eine erhebliche Erhöhung der Rechengenauigkeit ohne wesentliche Vergrößerung des Rechenaufwands erreicht werden kann. Dieses Verfahren ist der für die Wechselwirkungen kurzer Reichweite (Kernkräfte) oft benutzten Kombination der üblichen BORNschen Näherung mit der Partialwellenmethode nachgebildet.

## 2. Die dem COULOMB-Feld angepaßte BORNsche Näherung

Als Ausgangsgleichung zur Berechnung der Wellenfunktion $u(r)$ diene die *inhomogene* Wellengleichung

$$\Delta u + \left(k^2 - \frac{2\varkappa k}{r}\right) u = W(r)\, u_0 \tag{1}$$

mit den üblichen Abkürzungen

$$k^2 = \frac{2ME}{\hbar^2}, \qquad \varkappa = \frac{Ze^2}{\hbar v}. \tag{2}$$

In

$$W(r) = \frac{2M}{\hbar^2} V(r) \tag{3}$$

bedeutet $V(r)$ das *Störpotential*, welches die auf den Kernbereich beschränkte Abweichung des Gesamtpotentials vom Coulomb-Potential darstellt. Dort, wo eine reine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern herrscht, ist daher $W \equiv 0$. Weiter ist

$$u_0(\mathfrak{r}) = \Gamma(1 + i\varkappa)\, e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\, F\left(-i\varkappa, 1; i(kr - \mathfrak{k}\mathfrak{r})\right) \tag{4}$$

die Lösung der zu (1) gehörigen homogenen Gleichung

$$\Delta u_0 + \left(k^2 - \frac{2\varkappa k}{r}\right) u_0 = 0, \tag{5}$$

d.h. $u_0$ dient im Sinne des Näherungsverfahrens als „nullte Näherung". Somit wird ein bis zum Kernmittelpunkt reichendes Coulomb-Feld in nullter Näherung exakt beschrieben. Die Abweichung der Methode von der üblichen Bornschen Näherung ist damit bereits aufgezeigt: Bei dieser gilt $\varkappa = 0$ und das Störpotential $W(r)$ beschreibt sowohl das außerhalb des Kerns bis ins Unendliche reichende Coulomb-Feld, als auch dessen Abänderung im Kernbereich. Die nullte Näherung (4) reduziert sich auf die den kräftefreien Fall beschreibende ebene Welle $u_0 = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}$. Diese Gegenüberstellung beider Methoden zeigt, daß die abgeänderte Bornsche Näherung die den eingangs genannten Problemen angemessene ist.

Bezeichnen wir mit $G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ die zu dem Problem gehörige *Greensche Funktion*, so lautet die Lösung von (1)

$$u(\mathfrak{r}) = u_0(\mathfrak{r}) + \int G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\, u_0(\mathfrak{r}')\, W(r')\, d\tau', \tag{6}$$

d.h. sie setzt sich zusammen aus der durch $u_0$ allein beschriebenen Rutherford-*Streuung* und einer durch den Integralausdruck dargestellten *Streuanomalie*, welche ihre Ursache in der Abweichung $W(r)$ der Wechselwirkung vom reinen Coulomb-Feld hat. Die Funktion $G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ ist von Meixner in einer Integraldarstellung angegeben[1], die wir jedoch nicht in voller Allgemeinheit benötigen. Da nämlich nur das asymptotische Verhalten von $u$ interessiert, wird $G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ nur für den speziellen Fall gebraucht, in welchem der Aufpunkt $\mathfrak{r}$ im Unendlichen liegt. Für den Integranden gilt damit die Beschränkung $r' \ll r$, die wegen

[1] Meixner, J.: Math. Z. **36**, 677 (1932/33), insbesondere S. 697.

der über $W(r')$ gemachten Voraussetzungen erfüllt ist. Nach Meixner ist dann:

$$G(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') \underset{\mathfrak{r}|\to\infty}{=} \Gamma(1+i\varkappa)\, e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}} \frac{e^{i(kr-\varkappa\ln 2kr)}}{-4\pi r} e^{-i(\mathfrak{k}_1\mathfrak{r})} F\left(-i\varkappa, 1; i(kr'+\mathfrak{k}_1\mathfrak{r}')\right). \quad (7)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{k}_1$ den in Fig. 1 gezeichneten Vektor mit den Eigenschaften $|\mathfrak{k}_1| = |\mathfrak{k}|$ und $\mathfrak{k}_1 \| \mathfrak{r}$.

Mit (7) und der bekannten asymptotischen Darstellung

$$u_0 = \to e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}+\varkappa\ln(kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}))} - \varkappa \frac{\Gamma(1+i\varkappa)}{\Gamma(1-i\varkappa)} \frac{e^{i(kr-\varkappa\ln(kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}))}}{kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \quad (8)$$

finden wir für den gesuchten asymptotischen Ausdruck der Wellenfunktion

$$u(\mathfrak{r}) = \to u_e(\mathfrak{r}) + u_R(\mathfrak{r}) + u_a(\mathfrak{r}).$$

Die einzelnen Wellenanteile sind physikalisch leicht zu deuten; es sind die *einlaufende Welle*

$$u_e = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}+\varkappa\ln(kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}))}, \quad (9a)$$

die Rutherford-*Streuwelle*

$$u_R = -\varkappa \frac{\Gamma(1+i\varkappa)}{\Gamma(1-i\varkappa)} \frac{e^{i(kr-\varkappa\ln(kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}))}}{kr-\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \quad (9b)$$

sowie die *anomale Streuwelle*

$$u_a = [\Gamma(1+i\varkappa)]^2 e^{-\varkappa\pi} f(\Theta) \frac{e^{i(kr-\varkappa\ln 2kr)}}{-4\pi r} \quad (9c)$$

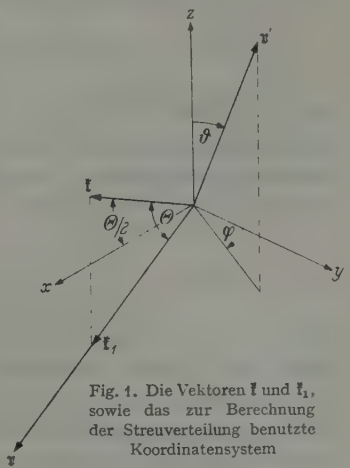



Fig. 1. Die Vektoren $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}_1$, sowie das zur Berechnung der Streuverteilung benutzte Koordinatensystem

mit der Verteilungsfunktion

$$f(\Theta) = \int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}_1)\mathfrak{r}'} F\left(-i\varkappa, 1; i(kr'-\mathfrak{k}\mathfrak{r}')\right) \times \\ \times F\left(-i\varkappa, 1; i(kr'+\mathfrak{k}_1\mathfrak{r}')\right) W(r')\, d\tau', \quad (10)$$

auf deren Berechnung damit das Problem zurückgeführt ist. Für die gesamte Streuwelle folgt aus (9b) und (9c)

$$u_s = -\left(\varkappa \frac{\Gamma(1+i\varkappa)}{\Gamma(1-i\varkappa)} \frac{e^{-i\varkappa\ln\sin^2\frac{\Theta}{2}}}{2k\sin^2\frac{\Theta}{2}} + [\Gamma(1+i\varkappa)]^2 e^{-\varkappa\pi} \frac{f(\Theta)}{4\pi}\right) \frac{e^{i(kr-\varkappa\ln 2kr)}}{r}, \quad (11)$$

wobei $kr - \mathfrak{k}\mathfrak{r} = 2kr \cdot \sin^2\frac{\Theta}{2}$ aus dem in Fig. 1 festgelegten Koordinatensystem folgt.

Beschreiben wir die Streuanomalie wie gewöhnlich mit dem Streuverhältnis $\Re(\Theta) = |u_s/u_R|^2$, so erhalten wir wegen

$$|\Gamma(1+i\varkappa)|^2 = \frac{\varkappa\pi}{\mathfrak{Sin}\,\varkappa\pi}$$

aus (11) und (9b):

$$\Re(\Theta) = \left|1 + \frac{k\sin^2\frac{\Theta}{2}}{e^{2\varkappa\pi}-1}\, e^{i\varkappa\ln\sin^2\frac{\Theta}{2}} f(\Theta)\right|^2. \tag{12}$$

Beim Grenzübergang $\varkappa = 0$ erhält man an Stelle der Formeln (9) die für die übliche Bornsche Näherung geläufigen Ausdrücke

$$u_e = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}, \quad u_a = u_s = \frac{e^{ikr}}{-4\pi r}\int e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}_1)\mathfrak{r}'}\, W(r')\, d\tau', \quad u_R = 0, \tag{13}$$

die eine Klassifizierung nach Rutherford- und anomaler Streuung nicht mehr zulassen. Bei dem reinen Coulomb-Feld führt (13) zu den bekannten prinzipiellen Schwierigkeiten: Setzt man nämlich in der mit (13) identischen Streuwelle

$$u_s = -\frac{e^{ikr}}{r}\int \frac{\sin Kr'}{Kr'}\, W(r')\, r'^2\, dr', \quad K = |\mathfrak{k}-\mathfrak{k}_1| \tag{14}$$

$W(r') \sim 1/r'$, so gelangt man bekanntlich wegen Konvergenzschwierigkeiten des Integrals nicht zum Ziel. Das ist nicht verwunderlich, denn zur Herleitung von (9c) und damit auch (14) wurde vorausgesetzt, daß $W(r')$ nur in einem endlichen Bereich zum Integral beiträgt (Beschränkung $r' \ll r$), eine Voraussetzung, die von dem Coulomb-Feld offensichtlich grob verletzt wird. Die rechentechnische Beseitigung dieser Schwierigkeit durch die Einführung des „konvergenzerzeugenden Faktors" $e^{-\alpha r'}$ ist bekannt[2]. Während aber beim reinen Coulomb-Feld der Wentzelsche Kunstgriff zu dem richtigen Ergebnis der Rutherford-Streuformel führt, versagt diese Methode bei dem im Kernbereich modifizierten Coulomb-Feld.

Im Hinblick auf die Überlegungen des letzten Abschnitts sei noch auf einen weiteren Unterschied in den Ergebnissen beider Rechenverfahren hingewiesen: In den Wellenanteilen (9) tritt die bekannte, durch das Coulomb-Feld verursachte logarithmisch veränderliche Phase auf. Das ist infolge des Grenzübergangs $\varkappa = 0$ naturgemäß in (13) bzw. (14) nicht mehr der Fall. Dieser Phasenfehler der üblichen Bornschen Näherung ist im allgemeinen deshalb belanglos, da das den Streuquerschnitt bestimmende Betragsquadrat der Streuwelle invariant gegen die Phase ist. Ist jedoch zur Erhöhung der Rechengenauigkeit eine

[2] Wentzel, G.: Z. Physik **40**, 590 (1927).

Kombination der Bornschen mit der Mottschen Methode erwünscht, wie dies in Abschnitt 4 durchgeführt wird, so ist dies nur dann möglich, wenn die Bornsche Methode ebenfalls die Coulomb-Phase enthält.

### 3. Die Berechnung der Streuverteilung

Unter Benutzung des in Fig. 1 eingeführten Koordinatensystems gelingt in dem Integral (10) die erwünschte Trennung der Integration über den Winkelbereich von derjenigen über die $r$-Koordinate. Nach den Bezeichnungen der Fig. 1 gelten die Komponentendarstellungen

$$\mathfrak{k} = k\left\{\cos\frac{\Theta}{2}, 0, \sin\frac{\Theta}{2}\right\}, \qquad \mathfrak{k}_1 = k\left\{\cos\frac{\Theta}{2}, 0, -\sin\frac{\Theta}{2}\right\},$$
$$\mathfrak{r}' = r'\{\sin\vartheta\sin\varphi, \sin\vartheta\cos\varphi, \cos\vartheta\}.$$

Somit lauten die Argumente der konfluenten Funktionen in (10):

$$\left.\begin{aligned} i(kr' - \mathfrak{k}\mathfrak{r}') &= i\,x\left(1 - \cos\frac{\Theta}{2}\sin\vartheta\sin\varphi - \sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta\right) \\ i(kr' + \mathfrak{k}_1\mathfrak{r}') &= i\,x\left(1 + \cos\frac{\Theta}{2}\sin\vartheta\sin\varphi - \sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta\right) \end{aligned}\right\} \quad \text{mit} \quad x = kr'.$$

Mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} a &= \sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta + \cos\frac{\Theta}{2}\sin\vartheta\sin\varphi, \\ b &= \sin\frac{\Theta}{2}\cos\vartheta - \cos\frac{\Theta}{2}\sin\vartheta\sin\varphi \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

für den Winkelanteil der Integrationsvariablen gilt dann

$$i(kr' - \mathfrak{k}\mathfrak{r}') = i\,x(1-a), \qquad i(kr' + \mathfrak{k}_1\mathfrak{r}') = i\,x(1-b). \tag{16}$$

Die Trennung des Integranden in Winkel- und Radialanteil geschieht mit Hilfe des Additionstheorems der konfluenten Funktionen[3]

$$\left.\begin{aligned} &F\left(\frac{1+\mu}{2} - \alpha, 1+\mu; z_1 + z_2\right) \\ &\quad = e^{z_2}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{\left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha\right)_\lambda}{\lambda!}\frac{\Gamma(1+\mu)}{\Gamma(1+\mu+\lambda)}(-z_2)^\lambda \times \\ &\quad \times F\left(\frac{1+\mu}{2} - \alpha, 1+\mu+\lambda; z_1\right); \qquad \left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha\right)_0 = 1 \\ &\left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha\right)_\lambda = \left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha\right)\left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha + 1\right)\cdots\left(\frac{1+\mu}{2} + \alpha + \lambda - 1\right). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

[3] Vgl. etwa Buchholz, H.: Die konfluente hypergeometrische Funktion. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953. Das dort für die Whittaker-Funktionen angegebene Additionstheorem (S. 48) ist für unsere Zwecke auf die Funktionen $F$ umgeschrieben.

Die Anwendung von (17) auf unseren Fall

$$\mu = 0, \quad \alpha = \tfrac{1}{2} + i\varkappa, \quad z_1 = i\,x, \quad z_2 = \begin{cases} -i\,x\,a \\ -i\,x\,b \end{cases}$$

liefert beim Einsetzen der für die Funktionen $F$ erhaltenen Darstellungen in (10) unter Berücksichtigung von (16) und (15):

$$\left.\begin{aligned} f(\Theta) = k^{-2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\lambda'=0}^{\infty} i^{\lambda+\lambda'} \frac{(1+i\varkappa)_\lambda\,(1+i\varkappa)_{\lambda'}}{(\lambda!)^2\,(\lambda'!)^2} \int a^\lambda b^{\lambda'} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \int x^{\lambda+\lambda'} \times \\ \times F(-i\varkappa, 1+\lambda; i\,x)\, F(-i\varkappa, 1+\lambda'; i\,x)\, W(x)\, x^2\, dx. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Die Integrationen über $\vartheta$, $\varphi$ sind mit Hilfe von (15) elementar durchführbar. Die Koeffizienten

$$\left.\begin{aligned} A_{\lambda,\lambda'} &= A_{\lambda',\lambda} \\ &= \int_0^{\xi} x^{\lambda+\lambda'} F(-i\varkappa, 1+\lambda; i\,x)\, F(-i\,x, 1+\lambda'; i\,x)\, W(x)\, x^2\, dx \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

der nach Potenzen von $\sin\frac{\Theta}{2}$ und $\cos\frac{\Theta}{2}$ fortschreitenden Reihe (18) sind bei vorgegebenem Störpotential $W(x)$ und vorhandenen Tafeln für die Funktionen $F$ leicht graphisch zu bestimmen. Die Anzahl der in (18) zu berücksichtigenden Terme wächst offensichtlich mit den Beträgen der Parameter $\varkappa$ und $\xi = kR$, wo $R$ den Kernradius bedeutet. Für den Zusammenhang beider Parameter folgt aus (2)

$$\varkappa\xi = \frac{Z}{137}\frac{R}{\lambda_c} \quad \text{mit} \quad \lambda_c = \frac{\hbar}{Mc} \quad (20a)$$

bzw.

$$\frac{\varkappa}{\xi} = \frac{1}{2}\frac{V_R}{E} \quad \text{mit} \quad V_R = \frac{Ze^2}{R}. \quad (20b)$$

Nach (20a) ist das Produkt $C$ beider ebenso wie der Zahlenwert des „Kernrandpotentials" $V_R$ durch die Wahl der Stoßparameter festgelegt. Aus (20b) folgt dann für die Energieabhängigkeit

$$\varkappa^2 = \frac{V_R}{2E}C, \quad \xi^2 = \frac{C}{V_R/2E} \quad \text{mit} \quad \varkappa\xi = C. \quad (21)$$

Im allgemeinen ist eine rasche Konvergenz der Reihe (18) zu erwarten, so daß der Rechenaufwand in erträglichen Grenzen bleibt.

Als Beispiel ist die Streuverteilung $f(\Theta)$ bis zu einschließlich Gliedern vierter Ordnung in $\varkappa$ ($\lambda + \lambda' \leq 4$) nachstehend notiert:

$$f(\Theta) = \frac{4\pi}{k^2}\Big\{A_{0,0} - \frac{(1+i\varkappa)(2+i\varkappa)}{6}A_{0,2} + \\ + \frac{(1+i\varkappa)(2+i\varkappa)(3+i\varkappa)(4+i\varkappa)}{1440}A_{0,4} - \\ - \frac{(1+i\varkappa)^2}{3}\Big(2\sin^2\frac{\Theta}{2} - 1\Big)A_{1,1} + \\ + \frac{(1+i\varkappa)^2(2+i\varkappa)(3+i\varkappa)}{90}\Big(\sin^4\frac{\Theta}{2} - \cos^4\frac{\Theta}{2}\Big)A_{1,3} + \\ + \frac{[(1+i\varkappa)(2+i\varkappa)]^2}{80}\Big(\sin^4\frac{\Theta}{2} + \cos^4\frac{\Theta}{2} - \frac{2}{3}\sin^2\frac{\Theta}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}\Big)A_{2,2}\Big\}.$$

Für die Koeffizienten gilt:

$$A_{0,0} = \int_0^\xi [F(-i\varkappa, 1; ix)]^2 W(x)\, x^2\, dx, \\ A_{0,2} = \int_0^\xi F(-i\varkappa, 1; ix)\, F(-i\varkappa, 3; ix)\, W(x)\, x^4\, dx, \\ A_{0,4} = \int_0^\xi F(-i\varkappa, 1; ix)\, F(-i\varkappa, 5; ix)\, W(x)\, x^6\, dx, \\ A_{1,1} = \int_0^\xi [F(-i\varkappa, 2; ix)]^2 W(x)\, x^4\, dx, \\ A_{1,3} = \int_0^\xi F(-i\varkappa, 2; ix)\, F(-i\varkappa, 4; ix)\, W(x)\, x^6\, dx, \\ A_{2,2} = \int_0^\xi [F(-i\varkappa, 3; ix)]^2 W(x)\, x^6\, dx. \qquad (22)$$

Beim Übergang $\varkappa = 0$ zur üblichen Bornschen Näherung reduziert sich (22) auf

$$f(\Theta) = \frac{4\pi}{k^2}\Big[\int W(x)\, x^2\, dx - \frac{2}{3}\sin^2\frac{\Theta}{2}\int W(x)\, x^4\, dx + \frac{2}{15}\sin^4\frac{\Theta}{2}\int W(x)\, x^6\, dx\Big],$$

wie man mit Hilfe von $\lim_{\varkappa=0} F(-i\varkappa, 1+\lambda; ix) = 1$, leicht nachrechnet. Das Ergebnis ist dann mit dem aus (14) folgenden Resultat identisch, wenn dort der Integrand $\frac{\sin Kr'}{Kr'}$ nach Potenzen von $Kr' = 2kr'\sin\frac{\Theta}{2}$ entwickelt wird.

### 4. Die Kombination der erweiterten Bornschen Näherung mit der Mottschen Partialwellenmethode

Bei der in Radial- und Winkelanteil separiert gedachten Wellengleichung (1) tritt in den für die Partialwellen $\chi_l(r)$ gültigen Gleichungen das „Zentrifugalpotential" $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2}$ zu dem Coulomb-Potential hinzu. Somit wird die Einwirkung des Störpotentials $W(r)$ auf die Partialwellen mit wachsendem $l$ immer schwächer und eine Störungsrechnung

wird daher um so genauere Resultate liefern, je größer $l$ ist. Bei der Darstellung der Streuverteilung $f(\Theta)$ durch die Kugelfunktionsreihe

$$f(\Theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, \bar{f}_l P_l(\cos\Theta), \qquad \bar{f}_l = \frac{1}{4\pi} \int f(\Theta)\, P_l(\cos\Theta)\, d\Omega \tag{23}$$

tritt daher die größte Abweichung gegen die exakte Streuverteilung sicher in den zu den niedrigsten $l$ gehörigen Anteilen von $f(\Theta)$ auf. Insbesondere wird die $S$-Streuung ($l=0$) wegen des nicht vorhandenen Zentrifugalterms besonders benachteiligt. Wird in einem konkreten Fall die Verwendbarkeit der Methode durch einen solchen Fehler fragwürdig, so kann das Ergebnis natürlich nicht durch eine Vermehrung der Summanden von (18) verbessert werden. Eine Erhöhung der Genauigkeit erhält man jedoch durch die Kombination des entwickelten Näherungsverfahrens mit der Mottschen Partialwellenmethode.

Unter der Voraussetzung, daß die Anwendung des Verfahrens von der $(l'+1)$-ten Partialwelle an gerechtfertigt ist, schreiben wir an Stelle von (23)

$$f(\Theta) = \sum_{l=0}^{l'} (2l+1)\, \bar{f}_l P_l(\cos\Theta) + g(\Theta) \tag{24}$$

und berechnen hieraus mit Hilfe von (23)

$$g(\Theta) = f(\Theta) - \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{l'} (2l+1)\, P_l(\cos\Theta) \int f(\Theta')\, P_l(\cos\Theta')\, d\Omega'. \tag{25}$$

Die dadurch von der Bornschen Näherung abgetrennten Anteile der $S$-, $P$-, $D$-Streuung berechnen wir mit der Mottschen Methode, bei welcher die Streuwelle durch

$$u_M = u_R + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{2i\eta_l} (e^{2i\delta_l} - 1)\, P_l(\cos\Theta)\, \frac{e^{i(kr - \varkappa \ln 2kr)}}{r} \tag{26}$$

gegeben ist. Für die vom Coulomb-Feld herrührenden Phasen $\eta_l$ gilt

$$\eta_l = \arg \Gamma(l+1+i\varkappa). \tag{27}$$

Die $\delta_l$ sind die infolge der Abänderung des Coulomb-Feldes zusätzlich auftretenden Phasenverschiebungen, welche durch Integration der die $\chi_l(r)$ bestimmenden Differentialgleichungen festgelegt werden müssen. Zur Bildung der Gesamtstreuwelle interessiert von (26) nur der die Anomalie beschreibende Anteil, nämlich

$$\left.\begin{aligned} u_M - u_R = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{l'} (2l+1)\, e^{2i\eta_l} (e^{2i\delta_l} - 1) \times \\ \times P_l(\cos\Theta)\, \frac{e^{i(kr - \varkappa \ln 2kr)}}{r} = \frac{f_M(\Theta)}{2ik}\, \frac{e^{i(kr - \varkappa \ln 2kr)}}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wobei die Summe voraussetzungsgemäß bis $l'$ läuft. Mithin tritt an Stelle von (11) das Resultat

$$u_s = \left\{ -\varkappa \frac{\Gamma(1+i\varkappa)}{\Gamma(1-i\varkappa)} \frac{e^{-i\varkappa \ln \sin^2 \frac{\Theta}{2}}}{2k \sin^2 \frac{\Theta}{2}} - \right.$$
$$\left. - [\Gamma(1+i\varkappa)]^2 e^{-\varkappa\pi} \frac{g(\Theta)}{4\pi} + \frac{f_M(\Theta)}{2ik} \right\} \frac{e^{i(kr-\varkappa \ln 2kr)}}{r} . \tag{29}$$

Die Bildung des Streuverhältnisses $\Re(\Theta)$ kann wieder nach dem Schema des vorigen Abschnittes geschehen.

Die praktische Bedeutung dieses kombinierten Verfahrens betrifft vorwiegend den Fall, wo man mit der Abtrennung der $S$-Streuung allein auskommt, wie es dann zu erwarten ist, wenn Coulomb- und Zentrifugalpotential gleiches Vorzeichen haben — also Abstoßung zwischen den Stoßpartnern herrscht — da dann bereits von $l=1$ an das für die Anwendbarkeit der Störungsrechnung günstige Verhältnis der Summe aus Coulomb- und Zentrifugalpotential zum Störpotential im allgemeinen vorhanden sein wird.

Bei Wechselwirkungen kurzer Reichweite (Neutron—Proton-Streuung) wird das mit der Mottschen Methode kombinierte Rechenverfahren bereits seit längerer Zeit mit Erfolg angewendet[4]. Die Übertragung der Methode auf das langsam abfallende Coulomb-Feld gelingt nicht bei Verwendung der üblichen Bornschen Näherung: Da diese im Gegensatz zur Mottschen Methode die für das Coulomb-Feld charakteristische logarithmisch veränderliche Phase nicht enthält, entsteht bei der Ausrechnung des Betragsquadrats der Gesamtstreuwelle ein nicht brauchbares Resultat. In diesem Zusammenhang zeigt sich nochmals die Überlegenheit des dem Coulomb-Feld angepaßten Rechenverfahrens.

Eine Erweiterung der Überlegungen auf dem relativistischen Energiebereich ist geplant.

Herrn Prof. Flügge, Marburg, danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

J. v. Behr und Dr. H. Marschall,
Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule, Darmstadt

[4] Vgl. etwa Snow: Phys. Rev. 87, 21 (1952). — Blatt-Weisskopf: Theoretical Nuclear Physics. New York 1952.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 266–273 (1955)

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

# Zur Bandenbreite im Fluoreszenzspektrum organischer Molekülkristalle

## Untersuchungen an Naphthalin-Mischkristallen

Von

Hans Christoph Wolf

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 22. August 1955)*

Zusatz kleiner Anthracen-Mengen zu kristallisiertem Naphthalin bewirkt neben der Schwächung der Naphthalin-Fluoreszenz eine Verschärfung der Fluoreszenzbanden. Diese Beobachtung zeigt, daß die Bandenbreite im Spektrum von reinem Naphthalin bei der Temperatur der flüssigen Luft durch eine Überlagerung von Gitterschwingungen zu den Molekülllinien zustande kommt, gibt Anlaß zu einer Diskussion der Linien- und Bandenbreiten im Naphthalinspektrum bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Aggregatzuständen und führt mit einer Verbesserung der Wellenzahlwerte für die Fluoreszenzbanden zu einem besseren Verständnis des Naphthalin-Kristallspektrums. Die dem „verbotenen" 0.0-Übergang überlagerte „Grundschwingung" hat eine kleinere Frequenz als bisher angenommen.

1. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren zahlreicher organischer Molekülkristalle bestehen bei hinreichend tiefer Temperatur aus sehr scharfen Linien. Die Analyse dieser Spektren verhilft nicht nur zu einem besseren Verständnis der Spektren der freien Moleküle, sondern man kann durch sie auch Auskunft erhalten über die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Molekülkristalle. Als wichtiges methodisches Hilfsmittel zum Verständnis des Überganges vom freien Molekül zum Molekülkristall erscheint das Studium von Mischkristallen. Die große Variationsmöglichkeit, die bei ihrer Herstellung gegeben ist, kann zu einer Analyse der Einflüsse dienen, denen das Molekül im Kristall unterworfen ist.

Untersuchungen zur Aufklärung des Energieübertragungs-Mechanismus in kristallisierten Mischsystemen vom Typ Naphthalin-Anthracen [8] hatten ergeben, daß in Kristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe zwischen Absorption der Anregungsenergie und Emission der Fluoreszenz ein Wandern der Anregungsenergie im tiefsten Anregungszustand des Wirtmoleküls über viele Gitterabstände hinweg erfolgen sollte; diese Energiewanderung sollte für die hohe Ausbeute der sensibilisierten Fluoreszenz in solchen Mischsystemen verantwortlich sein.

Weiter konnte gezeigt werden, daß die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden und die spektrale Intensitätsverteilung in den Spek-

tren auch bei Zusatz von Gastmolekülen (wie Anthracen zu Naphthalin) ungeändert bleiben. Wenn der vorgeschlagene Mechanismus für die Energiewanderung zutreffend ist, dann sollte jedoch ein Zusatz von Gastmolekülen die Lebensdauer des tiefsten Anregungszustandes im Wirtkristall herabsetzen. Es war nun zu untersuchen, ob dies zu einer Änderung der Bandenbreite im Spektrum des Wirtes führt.

Deshalb wurden die Fluoreszenzspektren von reinen Naphthalinkristallen mit denen von Naphthalinkristallen mit bis zu 1% Anthracen-Gehalt verglichen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden berichtet. Sie geben zugleich Anlaß zu einer Diskussion der Linienbreite im Spektrum von Molekülkristallen, und geben darüber hinaus neue Gesichtspunkte zur Deutung des noch immer umstrittenen Naphthalinspektrums [*9*], [*10*], [*11*].

2. Das Fluoreszenzspektrum von reinem kristallisiertem Naphthalin bei der Temperatur des flüssigen $O_2$ (etwa 100° K) wurde bereits veröffentlicht [*9*], und mit dem von Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln, und in Durol [*10*], verglichen. Unter den gleichen Bedingungen wurden die Fluoreszenzspektren von Mischkristallen mit einem Anthracengehalt zwischen 0,002 und 1% aufgenommen. Die Naphthalin-Fluoreszenz wird durch den Anthracen-Zusatz stark geschwächt; ihre Untersuchung erforderte deshalb lange Belichtungszeiten (bis zu 5 Std).

Die experimentellen Einzelheiten entsprechen den in [*9*] beschriebenen. Hier nur die wichtigsten Daten: Temperatur des flüssigen $O_2$, Anregung mit dem Kontinuum der Xenon-Höchstdrucklampe im Wellenlängenbereich unterhalb etwa 3000 Å (Anregungsart II in [*9*]). Beobachtung „von vorne", Spektrograph Fues 110 c, Spalt 0,05 mm breit, Aufnahme auf Photoplatten Perutz Spektralblau, Auswertung der Spektren mit Registrierphotometer und Dispersionskurve.

In den Fig. 1—3 sind zum Vergleich nebeneinander gestellt die Fluoreszenzspektren von reinem Naphthalin, Naphthalin mit 0,02 und mit 1% Anthracen, alles Registrierphotometerkurven, die nur im Wellenlängen-, nicht im Intensitätsmaßstab miteinander vergleichbar sind. Im letzten Spektrum ist die Naphthalin-Fluoreszenz bereits so schwach, daß bei einer Belichtungszeit von 5 Std der 0.0-Übergang sich nicht mehr vom Untergrund abhebt.

Es wurden auch Spektren des reinen Naphthalins mit sehr geringer Intensität (kurzer Belichtungszeit) aufgenommen, um sicher zu sein, daß die Änderung der Halbwertsbreite nicht durch unterschiedliche Schwärzung vorgetäuscht wird. Auf den Photoplatten ist die unterschiedliche Schärfe bei verschiedenem Anthracengehalt deutlich zu erkennen; die Wiedergabe der Registrierphotometerkurven kann nur als ein Notbehelf dienen.

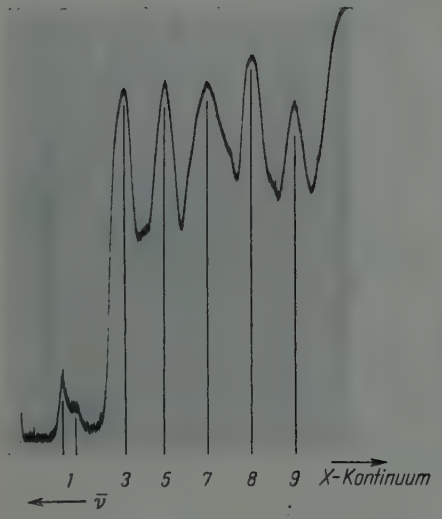



Fig. 1

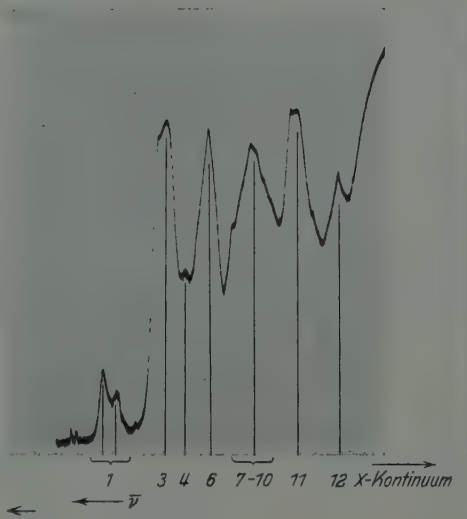



Fig. 2

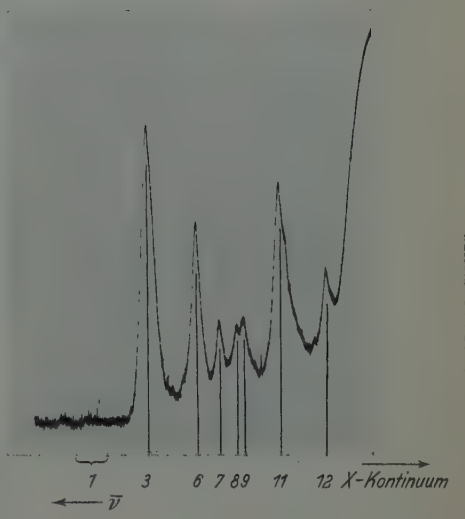



Fig. 3

Fig. 1. Fluoreszenzspektrum von reinem kristallisiertem Naphthalin bei 100° K. Registrierphotometerkurve. Anregung mit dem Kontinuum der X-Hochdrucklampe unterhalb 3000 Å. Der langwellige Teil des Fluoreszenzspektrums ist von reflektiertem X-Kontinuum überdeckt. Numerierung der Banden nach [9]. [Aus Z. Naturforsch. **10** a, 3 (1955)]

Fig. 2. Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin mit 0,02 Gew.-% Anthracen bei 100° K. Registrierphotometerkurve. Numerierung der Banden entsprechend Tabelle 1 dieser Arbeit

Fig. 3. Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin mit 1 Gew.-% Anthracen bei 100° K. Registrierphotometerkurve. Numerierung der Banden entsprechend Tabelle 1 dieser Arbeit

3. Vergleich der Spektren von reinem und von mit Anthracen verunreinigtem Naphthalin zeigt:

a) Das Spektrum bleibt im wesentlichen ungeändert; die Aufspaltung des 0.0-Überganges bleibt erhalten.

b) Die Banden bzw. Linien werden jedoch durch Anthracen-Zusatz erheblich schärfer; die Halbwertsbreite beträgt bei reinem Naphthalin etwa 80 $cm^{-1}$, bei Naphthalin mit 1% Anthracengehalt etwa 30 $cm^{-1}$ bei 100° K. Ob die Breite bei allen Banden gleich ist, kann noch nicht entschieden werden.

c) Diese Verschärfung der Banden erlaubt eine genauere Bestimmung der Wellenzahlen des Naphthalinspektrums als das in [*9*] möglich war. Die neuen Werte für das Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin lauten:

Tabelle 1. *Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin mit etwa 0,2% Anthracen-Zusatz*

| | $cm^{-1}$ | Intensität | Zuordnung | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 31620<br>31480 | schw | 0.0;<br>Mitte 31550 | Die Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen schwankt zwischen etwa 20 $cm^{-1}$ für die stärksten und 40 $cm^{-1}$ für die schwächsten Banden. Die Werte stimmen gut überein mit den Wellenzahlen des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in Durol [*10*] |
| 3 | 31100 | sst | 1— 450 | |
| 4 | 30790 | sschw | 1— 760 | |
| 5 | 30670 | sschw | 1— 880 | |
| 6 | 30580 | st | 2— 520 | |
| 7 | 30330 | schw | 2— 770 | |
| 8 | 30130 | schw | 2— 970 | |
| 9 | 30070 | schw | 2—1030 | |
| 10 | 29950 | sschw | 2—1145 | |
| 11 | 29720 | sst | 2—1380 | |
| 12 | 29190 | st | 10— 530 | |
| 13 | 28910 | schw | 10— 810 | |
| 14 | 28760 | schw | 10— 960 | |
| 15 | 28680 | schw | 10—1040 | |
| 16 | 28610 | sschw | 10—1110 | |
| 17 | 28330 | st | 10—1390 | |

Die Verbreiterung der Banden im reinen Naphthalin gegenüber den Mischkristallen erfolgt unsymmetrisch; dadurch wird in den verbreiterten Banden das (scheinbare) Bandenmaximum nach längeren Wellenlängen verschoben (siehe besonders Bande 3).

4. Dies hat eine für die Deutung des Naphthalinspektrums wichtige Konsequenz. Die in [*9*], [*10*] und [*11*] mitgeteilten Beobachtungen am Spektrum des Naphthalins und seiner Methylderivate hatten zu dem Schluß geführt, das Naphthalin-Fluoreszenzspektrum sei „verboten" und erhielte erst durch eine „Grundschwingung" seine Intensität. Unerklärt war geblieben, daß nach den bisherigen Messungen des Abstandes zwischen der 0.0-Bande und der ersten Schwingungsbande die Frequenz

der vorgelagerten Schwingung einer totalsymmetrischen Schwingung (512 $cm^{-1}$) am nächsten lag. Es war nicht unmittelbar einzusehen, wieso eine totalsymmetrische Schwingung ein Übergangsverbot durchbrechen könnte. Diese Lücke im Verständnis des Naphthalinspektrums wird nun behoben; der Abstand zwischen 0.0 und der ersten Bande ist wesentlich kleiner als 512 $cm^{-1}$. Es erscheint möglich, daß es sich bei der vorgelagerten Schwingung um die ultrarotaktive Schwingung 476 $cm^{-1}$ handelt. Die Symmetrie dieser Schwingung wurde vom gleichen Autor in drei verschiedenen Arbeiten: als $b_{1u}$ [3], $b_{2u}$ [6] und $b_{3u}$ [4] angegeben, ohne daß aus den späteren Arbeiten hervorginge, weshalb von der älteren Zuordnung abgewichen wurde. Wir betrachten die Symmetrie dieser Schwingung deshalb als noch ungeklärt; da der erste Übergang im Naphthalin offenbar hauptsächlich in der kurzen Achse polarisiert ist (nach noch nicht veröffentlichten Meßergebnissen von D. GRIESSBACH und G. WILL [12]) erscheint die Zuordnung $b_{2u}$ als recht wahrscheinlich.

Die Fluoreszenzspektren des Naphthalins in anderen Aggregatzuständen sind mit dieser Deutung auch verträglich. Im *Gaszustand* wurde die Fluoreszenz zuletzt von SCHNEPP und MCCLURE untersucht [6]; das beobachtete Spektrum wurde zunächst als ein verbotenes mit der vorgelagerten Schwingung 476 $cm^{-1}$ gedeutet. Erst später [7] stellten sie fest, daß sich die Gasfluoreszenz auch als ein erlaubtes Spektrum mit der vorgelagerten Schwingung 512 $cm^{-1}$ deuten ließe. In *Lösung* [2], [9] wurde für die Frequenz der vorgelagerten Schwingung ebenfalls 512 $cm^{-1}$ angenommen; doch beträgt hier die Halbwertsbreite der Banden etwa 100 $cm^{-1}$. Falls auch hier die Verbreiterung einseitig erfolgt, sind auch die Lösungswerte mit der neuen Zuordnung verträglich. In *fester Lösung* in Durol schließlich [1], [10] wird tatsächlich 512 $cm^{-1}$ für die vorgelagerte Schwingung gemessen. Wie in [10] bereits gezeigt, ist dies Spektrum jedoch als „erlaubt" anzusehen und kann mit dem des freien Moleküls nicht unmittelbar verglichen werden.

Die jetzt vorgeschlagene Deutung für das Naphthalinspektrum ist mit dem vorliegenden experimentellen Material also durchaus verträglich; es muß aber betont werden, daß sie noch nicht als gesichert gelten kann. Sie basiert wesentlich auf der Annahme, daß die Aufspaltung des 0.0-Überganges im Kristall symmetrisch erfolgt. Uns erscheint jedoch noch unverständlich, weshalb im Fluoreszenzspektrum von kristallisiertem Naphthalin die Schwingungsfrequenzen sich nicht zu einer der 0.0-Komponenten addieren, sondern offenbar zum unaufgespaltenen, jedoch um den gleichen Betrag wie das ganze Kristallspektrum gegen das Lösungsspektrum verschobenen 0.0-Übergang des Moleküls. Die nächste Aufgabe zum Verständnis des Kristallspektrums ist es, diesen Zug zu erklären.

5. Es soll nun versucht werden zu verstehen, wie es zur Verschärfung der Kristall-Fluoreszenzbanden durch Zusatz eines Gaststoffes kommt.

Als obere Grenze für die natürliche Linienbreite der Spektren des freien Moleküls kann etwa 1 $cm^{-1}$ (bis 2) gelten. Linienbreiten dieser Größenordnung wurden gemessen im Dampf [*6*], im Kristall [*5*], bisher nur in Absorption, sowie in fester Lösung in Durol [*1*], die beiden letzten bei 20° K. Im Dampf sind die Linien von Rotationslinien begleitet. Im Kristall dagegen fehlen die Rotationslinien [*5*]; an ihre Stelle treten Linien, die von Gitterschwingungen herrühren. Banden im Spektrum von Molekülkristallen bestehen also aus Elektronenübergängen, Molekülschwingungen und Gitterschwingungen. In Tabelle 2 sind die gemessenen Linien- bzw. Bandenbreiten zusammengestellt.

Tabelle 2. *Gemessene Halbwertsbreiten von Banden bzw. Linien in* $cm^{-1}$

| | 300° K | 100° K | 20° K |
|---|---|---|---|
| Naphthalin-Dampf . . . . . | etwa 1 | | |
| Naphthalin-Lösung in Äthanol . . . | | etwa 100 | |
| Naphthalin-Kristall . . . . . | | etwa 80 | 1—2 |
| Naphthalin in Durol (0,5%) . . . . | | etwa 20 | 1 |
| Naphthalin mit Anthracen (1%) . . | | etwa 30 | |

Verbreiterung der Linien kann folgende Gründe haben:

a) Überlagerung von Rotationsübergängen, die nicht mehr aufgelöst werden wegen der Verbreiterung durch „unspezifische" Wechselwirkung mit der Umgebung.

b) Überlagerung von Gitterschwingungen, die ebenfalls wegen „unspezifischer" Wechselwirkung mit der Umgebung nicht mehr aufgelöst werden.

c) Energieübertragung auf Nachbarmoleküle, soweit diese nicht statt zu einer Verbreiterung zu einer Aufspaltung führt.

In Lösung ist die Halbwertsbreite sicher durch a) (Rotationen) bestimmt. Im Kristall dagegen fehlen die Rotationen, wie aus Aufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes hervorgeht. Die Halbwertsbreite der Banden ist hier nicht vom Molekül her bestimmt, sondern vom Kristall. Im ungestörten Kristall ist nach Ausweis der Spektren ein Wandern der Anregungsenergie und eine Kopplung von Molekülanregung mit Gitterschwingungen möglich. Beides führt zu einer Verbreiterung der Banden: die Energiewanderung wegen der Verkürzung der „Verweildauer" der Anregungsenergie in einem einzelnen Molekül, die Kopplung mit den Gitterschwingungen wegen der Verbreiterung der Schwingungsniveaus bei höherer Temperatur und der deshalb mangelhaften Auflösung.

Schärfere Spektren erhält man, wenn man die Kopplung mit den Gitterschwingungen verhindert. Dies kann durch Zusatz geringer Anthracenmengen zu Naphthalin erfolgen. Zusatz eines Gastmoleküls bedeutet eine Verringerung der Lebensdauer des Anregungszustandes im Kristall [8] und damit eine Verminderung der Wahrscheinlichkeit einer Überlagerung von Gitterschwingungen. Damit ist die Beobachtung erklärt, daß in Mischkristallen die Naphthalinbanden schärfer sind als in reinem Naphthalin.

Die Überlagerung von Gitterschwingungen ist sicher auch dann weniger wahrscheinlich, wenn das fluoreszierende Molekül in einem fremden Kristall dispergiert ist, etwa Naphthalin in Durol. Hier kommt

Tabelle 3. *Linienbreiten in kristallisiertem Naphthalin und Methylnaphthalin bei 100° K*

| | Verschiebung gg. Lösung | Aufspaltung durch Wechselwirkung | Breite der Linien |
|---|---|---|---|
| Naphthalin-Kristall rein | etwa $200\,cm^{-1}$ | vorhanden | etwa $80\,cm^{-1}$, im wesentlichen durch Gitterschwingungen |
| Naphthalin im Kristall isoliert (in Durol) | etwa $200\,cm^{-1}$ | nicht vorhanden, da keine Energiewanderung | etwa $20\,cm^{-1}$. Verbreiterung durch Gitterschwingungen fällt weg, da geringere Wechselwirkung mit dem fremden Gitter |
| Naphthalin mit unterbrochener Energiefortleitung (mit 1% Anthracen) | etwa $200\,cm^{-1}$ | vorhanden | etwa $30\,cm^{-1}$. Verbreiterung durch Gitterschwingungen herabgesetzt durch Verkleinerung der Lebensdauer |
| Methylnaphthalin-Kristall rein<br>Methylnaphthalin-kristall mit Anthracen-Zusatz | gleiche Größenordnung | noch nicht festgestellt | größer als $100\,cm^{-1}$. Die Methylgruppen bewirken offenbar auch im Kristall eine stärkere Überlagerung von Rotationen oder eine größere unspezifische Wechselwirkung, die alles andere überdecken |

als weiterer Grund zur Verschärfung jedoch noch hinzu, daß die fluoreszierenden Moleküle jetzt isoliert sind, und in viel geringerem Maße Gelegenheit haben, ihre Anregungsenergie vor der endgültigen Ausstrahlung an ein anderes Naphthalinmolekül abzugeben. Man hat daher eine größere Verweildauer der Anregungsenergie im Molekül als wenn es sich im reinen Kristall befindet; dies bedeutet nach der Unschärferelation eine verminderte Linienbreite. Damit ist die besonders große Linienschärfe von in Durol gelöstem Naphthalin [10] erklärt.

Es soll schließlich noch kurz auf das Verhalten der Kristalle von Methylnaphthalinen eingegangen werden. Hier beträgt die Halbwerts-

breite der Banden im reinen Kristall bei 100° K mehr als 100 $cm^{-1}$; sie ändert sich bei Zusatz von Anthracen nicht. Hier rührt also die Verbreiterung erst in zweiter Linie von den Gitterschwingungen her. Offenbar ist die Verbreiterung durch die Rotation der $CH_3$-Gruppen, oder aber durch stärkere gegenseitige Wechselwirkung der Methylgruppen bedingt. Dieselbe Erklärung gilt wohl auch für die erheblich geringe Fluoreszenzausbeute: sie ist bei den Methylnaphthalinen bis zu einer Größenordnung kleiner als beim Naphthalin selbst [*13*].

Die spektroskopische Untersuchung organischer Mischsysteme erweist sich damit wieder als wertvoll zum Verständnis des spektroskopischen Verhaltens von Molekülkristallen. Sie erlaubt die Trennung der Einflüsse, die auf Rotationen und „unspezifischer" Wechselwirkung", auf Energiewanderung, und auf Gitterschwingungen zurückgehen. Außerdem erhält man mit geeigneten Mischkristallen Spektren von einer Schärfe, wie sie vom reinen Kristall erst bei sehr viel tieferer Temperatur erhältlich sind.

Das hier diskutierte Material sei noch einmal in einer Tabelle (Tabelle 3) zusammengefaßt.

Herrn Professor G. Scheibe bin ich für die Förderung meiner Arbeiten zu größtem Dank verpflichtet. Zu danken habe ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

## Literatur

[*1*] McClure, D. S.: J. Chem. Phys. **22**, 1668 (1954). — [*2*] Passerini, R., and J. G. Ross: J. Chem. Phys. **22**, 1012 (1954). — [*3*] Pimentel, G. C., and A. L. McClellan: J. Chem. Phys. **20**, 270 (1952). — [*4*] Pimentel, G. C., and A. L. McClellan: J. Chem. Phys. **23**, 230, 234 (1955). — [*5*] Prichotjko, A. F.: J. Exp. Theoret. Phys. USSR. **19**, 383 (1949). — [*6*] Schnepp, O., and D. S. McClure: J. Chem. Phys. **20**, 1375 (1952). — [*7*] Schnepp, O., and D. S. McClure: J. Chem. Phys. **21**, 959 (1953). — [*8*] Wolf, H. C.: Z. Physik **139**, 318 (1954). — [*9*] Wolf, H. C.: Z. Naturforsch. **10a**, 3 (1955). — [*10*] Wolf, H. C.: Z. Naturforsch. **10a**, 244 (1955). — [*11*] Wolf, H. C.: Z. Naturforsch. **10a**, 270 (1955). — [*12*] Griessbach, D. u. G. Will: Diplomarbeiten TH München 1955. [*13*] Eigene Messungen. Noch unveröffentlicht.

Dr. H. C. Wolf, Stuttgart,
2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 274—284 (1955)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

# Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum

Von

G. Nöldeke

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 11. Oktober 1955)*

Die Hyperfeinstruktur des Nd II-Spektrums wurde zwischen 4000 und 6500 Å mit einem Fabry-Perot-Interferometer untersucht. Aus den beobachteten Isotopieverschiebungen in den Linien ergeben sich die experimentellen Isotopieverschiebungskonstanten zu: $\beta C_{\text{exp}}(142—144) = 187 \pm 35$, $\beta C_{\text{exp}}(144—146) = 169 \pm 35$, $\beta C_{\text{exp}}(146—148) = 171 \pm 35$ und $\beta C_{\text{exp}}(148—150) = 260 \pm 50$ ($10^{-3}$ cm$^{-1}$). Diese Werte stimmen, wenn man auf gleiche Neutronenzahlen bezieht, mit den für die Sm-Isotope gefundenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Daraus kann geschlossen werden, daß die Änderungen der Kerndeformationen, bezogen auf gleiche Neutronenzahlen, in beiden Elementen von nahezu gleicher Größe sind. Die von der im Nd I-Spektrum beobachteten relativen Isotopenlage etwas abweichende relative Isotopenlage in den Nd II-Linien kann man durch die Annahme erklären, daß in den untersuchten Nd I-Linien[1] die Isotope ungerader Massenzahl nur eine kleine magnetische Aufspaltung besitzen und ihre Schwerpunkte im Sinne eines „odd-even-staggering" verschoben sind. Weiter konnte gezeigt werden, daß die tiefen Terme ungerader Parität des Nd II-Spektrums sich durch eine Mischung der Konfigurationen $4f^4\,6p$ und $4f^3\,6s^2$ beschreiben lassen.

## 1. Einleitung

Die bisher vorliegenden Untersuchungen der Isotopieverschiebung (Is.V.) im Neodym-Spektrum[2,3,1] beschränken sich auf eine Bestimmung der relativen Isotopenlage in einigen Nd I-Linien. Da die von Klinkenberg[4] und Schuurmans[5] vorgenommene Einordnung von Nd I-Linien in ein Feinstrukturtermschema noch sehr unvollständig ist, gestatten diese Ergebnisse keine Berechnung der experimentellen Isotopenverschiebungskonstanten (Is.V.K.).

Im folgenden wird über die Is.V. in einigen Linien des von Albertson, Harrison und McNally jr.[6] in ein Termschema eingeordneten Nd II-Spektrum berichtet. Das vorgelegte Material gestattet die Berechnung

[1] Nöldeke, G., u. A. Steudel: Z. Physik **137**, 632 (1954).
[2] Klinkenberg, P. F. A.: Physica, Haag **11**, 327 (1945).
[3] Murakawa, K.: Phys. Rev. **96**, 1543 (1954).
[4] Klinkenberg, P. F. A.: Physica, Haag **12**, 33 (1946).
[5] Schuurmans, Ph.: Physica, Haag **11**, 413 (1946).
[6] Albertson, W. E., G. R. Harrison u. J. R. McNally jr.: Phys. Rev. **61**, 167 (1942).

der Is.V.K. der Nd-Isotope gerader Massenzahlen* und liefert eine weitere Bestimmung der relativen Isotopenlage.

## 2. Versuchsanordnung

Das Neodym-Spektrum wurde zwischen 4000 und 6500 Å photographiert. Als Lichtquelle diente eine mit flüssiger Luft gekühlte SCHÜLER-Hohlkathode aus Aluminium, die mit Neodymoxyd beschickt wurde (Trägergas: Neon oder Krypton; Stromstärken 30 bis 150 mA). Das Interferometer bestand aus einem Fabry-Perot (Etalonabstände zwischen 12 und 30 mm) und einem Steinheil-Dreiprismen-Glasspektrograph mit einem Kameraobjektiv von 130 cm Brennweite (Lineardispersion: 14 Å/mm bei 6200 Å) als Vorzerleger.

Die Interferometerplatten waren mit dielektrischen Vielfachschichten verspiegelt**, die den Silberspiegeln hinsichtlich Auflösungsvermögen und Transparenz überlegen sind[7]. Die Belichtungszeiten auf Kodak-Spektralplatten betrugen $^1/_2$ bis 2 Std. Diese Platten sind wesentlich empfindlicher als die meisten handelsüblichen Platten. Nach Messungen von QUITMANN[8] ist z.B. die Empfindlichkeit der „Kodak Scientific Plate 0a—0" bei $\lambda = 4300$ Å viermal so groß wie die der „Perutz Persenso" Platte.

## 3. Isotopieverschiebung in den Linien

Soweit eine aufgelöste Hyperfeinstruktur (Hfs.) bei den untersuchten Nd II-Linien beobachtet wurde, zeigte sie fünf Komponenten, von denen die „ersten" drei von annähernd gleicher Intensität waren, während die vierte und fünfte Komponente nur etwa ein Viertel dieser Intensität besaßen (s. Fig. 1 und 2). Auf Grund der Erfahrungen über die Is.V. in den Spektren der schweren Elemente[9] und den bekannten prozentualen Häufigkeiten der stabilen

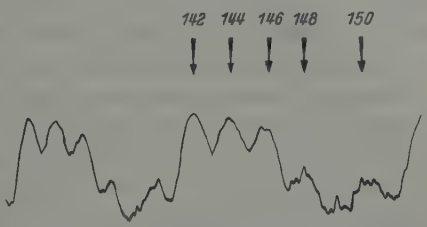



Fig. 1. Photometerkurve der Nd II-Linie $\lambda = 4012$ Å. Etalonabstand 15 mm. Zunehmende Wellenzahlen nach links

* Eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der Is.V.K. erschien bereits in den Naturwissenschaften [NÖLDEKE, G., u. A. STEUDEL: Naturwiss. **41**, 332 (1954)].

** Für die im Institut hergestellten Spiegel habe ich Dipl.-Phys. S. PENSELIN vielmals zu danken.

[7] PENSELIN, S., u. A. STEUDEL: Z. Physik **142**, 21 (1955).

[8] QUITMANN, D.: Großpraktikumsarbeit. Heidelberg 1955.

[9] BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Festschrift Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 1951, S. 17.

Tabelle 1. *Verzeichnis der stabilen Nd-Isotope*

| Massenzahl | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 148 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Relative Häufigkeit in %[10] . | 26,80 | 12,12 | 23,91 | 8,35 | 17,35 | 5,78 | 5,69 |

Nd-Isotope (s. Tabelle 1) ergibt sich die in Fig. 1 und 2 angegebene Zuordnung zwischen Hfs.-Komponenten und Isotopen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die ungeraden Isotope Nd 143 und 145 wegen ihrer großen Kerndrehimpulsquantenzahl von $I = 7/2$[11] und der großen $J$-Werte der beteiligten Feinstrukturterme in viele Komponenten aufspalten und sich nur durch einen annähernd kontinuierlichen Untergrund bemerkbar machen.

Die durch visuelle Ausmessung mit einem ZEISSschen Komparator gewonnenen Komponentenabstände in 12 Nd II-Linien sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle Werte sind durch Ausmessung von wenigstens sechs Platten gewonnen, die bei mindestens drei verschiedenen Etalonabständen aufgenommen wurden. Der mittlere quadratische Fehler ist durchweg kleiner als $1{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Für die Linie $\lambda = 4285$ Å wurde nur die Lage der ersten drei Komponenten angegeben, da die vierte und fünfte Komponente wegen der geringeren Intensität dieser Linie nur auf zwei stärker belichteten Platten nachgewiesen werden konnten*.

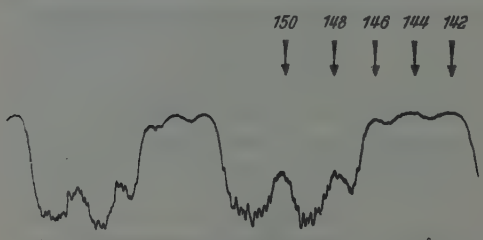


Fig. 2. Photometerkurve der Nd II-Linie $\lambda = 5273$ Å. Etalonabstand 14 mm. Zunehmende Wellenzahlen nach links

Zusätzlich sind in Tabelle 2 die Linien $\lambda = 5131$ Å und $\lambda = 4177$ Å aufgeführt, die keine aufgelöste Hfs. zeigten. Die in der Tabelle angegebenen, mit einem Fehler von $\pm 5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ behafteten Werte für die Is.V. wurden nach der Methode der graphischen Analyse entzerrter Photometerkurven (siehe z. B. bei KOPFERMANN, STEUDEL und THULKE[12]) gewonnen. Beide Linien zeigten eine Unsymmetrie, die sofort eine Festlegung des Vorzeichens der Is.V. ermöglichte. Als Linienform wurde bei der Analyse ein von KREBS und SAUER[13] durch Faltung von DOPPLER-

* Außer bei den in Tabelle 2 aufgeführten Linien wurde noch bei einer Reihe weiterer Linien — vornehmlich Nd I-Linien, über deren Is.V. schon KLINKENBERG[2] berichtet hatte — eine Is.V. beobachtet.

[10] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/5, S. 138. Berlin 1952.

[11] BLEANEY, B., u. H. E. D. SCOVIL: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **63**, 1369 (1950).

[12] KOPFERMANN, H., A. STEUDEL u. H. THULKE: Z. Physik **138**, 309 (1954).

[13] KREBS, K., u. A. SAUER: Ann. Physik **13**, 359 (1953).

Verteilung und Apparateverteilung berechnetes Linienprofil verwandt. Zur Bestimmung der DOPPLER-Breite wurde eine Temperatur von 300° K in der Hohlkathode angenommen, ein Wert, der auch durch Messungen von KREBS und NELKOWSKI[14] nahegelegt wird. Die Apparatebreite wurde aus dem gemessenen Reflexionsvermögen der Spiegel berechnet. Dieses Linienprofil ist wegen der Vernachlässigung der die Apparatebreite vergrößernden Spiegelunebenheiten zu schmal. Deshalb wurde, um die Genauigkeit der so bestimmten Werte für die Is.V. zu prüfen, ein weiteres Linienprofil für die Linien $\lambda = 4177$ Å folgendermaßen gewonnen. Das parallel gemachte Licht einer mit dem Kr 84-Isotop gefüllten Lampe[15] wurde durch eine unverspiegelte Glasplatte, die vor dem FABRY-PEROT-Interferometer im parallelen Strahlengang stand, gleichzeitig mit dem Licht der Nd-Lampe in den Spektrographen geworfen. Bei den so erhaltenen Aufnahmen lagen die Kr-Linien $\lambda = 4320$ Å und $\lambda = 4274$ Å hinreichend frei von Nachbarlinien, so daß sie photometriert werden konnten. Wegen der größeren DOPPLER-Breite der

Tabelle 2. *Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum*

Die erste Spalte enthält die Wellenlänge nach HARRISON[16], die zweite Spalte die Übergänge in der Bezeichnung von ALBERTSON, HARRISON und MCNALLY jr.[6], die folgenden Spalten die Is.V.* in $10^{-3}$ cm$^{-1}$.

| λ [Å] | Übergang | 142–144 | 144–146 | 146–148 | 148–150 |
|---|---|---|---|---|---|
| 5320 | $4f^4\,5d\,a^6L_{11/2} - z^6K^\circ_{9/2}$ | + 41,3 | + 39,5 | + 40,1 | + 62,4 |
| 5273 | $4f^4\,5d\,a^6L_{13/2} - z^6K^\circ_{11/2}$ | + 53,0 | + 47,7 | + 52,6 | + 79,9 |
| 5131 | $4f^4\,5d\,a^4L_{21/2} - z^6K^\circ_{19/2}$ | + 11 | | | |
| 4463 | $4f^4\,6s\,a^4I_{13/2} - z^6K^\circ_{15/2}$ | − 52,5 | − 48,2 | − 48,6 | − 71,2 |
| 4452 | $4f^4\,6s\,a^4I_{11/2} - z^6K^\circ_{13/2}$ | − 51,5 | − 45,8 | − 44,8 | − 71,9 |
| 4358 | $4f^4\,6s\,a^6I_{13/2} - z^6K^\circ_{13/2}$ | − 53,5 | − 46,8 | − 47,1 | − 73,8 |
| 4326 | $4f^4\,6s\,a^6I_{15/2} - z^6K^\circ_{15/2}$ | − 54,7 | − 49,3 | − 47,6 | − 79,9 |
| 4304 | $4f^4\,6s\,a^6I_{7/2} - z^6K^\circ_{9/2}$ | − 29,1 | − 29,1 | − 27,6 | − 42,4 |
| 4285 | $4f^4\,6s\,a^6I_{17/2} - z^6K^\circ_{17/2}$ | − 47,1 | − 45,7 | | |
| 4177 | $4f^4\,6s\,a^6I_{9/2} - z^6K^\circ_{11/2}$ | − 15 | | | |
| 4156 | $4f^4\,6s\,a^6I_{11/2} - z^6K^\circ_{13/2}$ | − 50,6 | − 47,7 | − 47,6 | − 70,1 |
| 4109 | $4f^4\,6s\,a^6I_{13/2} - z^6K^\circ_{15/2}$ | − 52,5 | − 50,4 | − 52,2 | − 71,6 |
| 4061 | $4f^4\,6s\,a^6I_{15/2} - z^6K^\circ_{17/2}$ | − 50,0 | − 45,0 | − 43,5 | − 67,2 |
| 4012 | $4f^4\,6s\,a^6I_{17/2} - z^6K^\circ_{19/2}$ | − 61,7 | − 57,8 | − 56,0 | − 89,8 |

* Die Vorzeichen der Is.V. sind durch folgende Regeln festgelegt: a) Für eine Linie bedeutet ein positives Vorzeichen, daß das Isotop mit der größeren Massenzahl nach größeren Wellenzahlen verschoben ist. b) Ein positives Vorzeichen der Is.V. für einen Term bedeutet, daß das Isotop mit der größeren Massenzahl im Termschema höher liegt, wenn im Bezugsterm alle Isotopenschwerpunkte zusammengelegt werden.

[14] KREBS, K., u. H. NELKOWSKI: Ann. Physik **15**, 124 (1954).

[15] ENGELHARD, E.: Wiss. Abh. der PTB, Bd. 5. 1953.

[16] HARRISON, G. R.: MIT-Wavelength Tables, New York 1939.

Kr-Linien ist dieses Profil zu breit. Die Analysen mit dem zu breiten und mit dem zu schmalen Profil führten jedoch innerhalb der Fehlergrenzen zu übereinstimmenden Werten.

### 4. Isotopieverschiebung in den Termen

Zur Vereinfachung soll in diesem Abschnitt nur die Is.V. der Isotope Nd 142 und 144 diskutiert werden.

Bei einer ersten Durchsicht der Tabelle 2 fällt auf, daß alle beobachteten Is.V. in den Übergängen zwischen Termen der Elektronenkonfigurationen $4f^4\,6s$ und den Termen des $z^6K^\circ$-Multipletts ein negatives Vorzeichen besitzen, während die zwischen den Termen der $4f^4\,5d$-Konfiguration und den ungeraden Termen $z^6K^\circ$ übergehenden Linien eine positive Is.V. zeigen. Als Beispiel für diese beiden Gruppen sind die Photometerkurven der Linien $\lambda = 4012$ Å und $\lambda = 5273$ Å in Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 3 entnimmt man, daß alle Linien, die von Termen der Konfiguration $4f^4\,6s$ zum gleichen Term des $z^6K^\circ$-Multipletts führen, annähernd gleiche Is.V. besitzen. Lediglich die Linie $\lambda = 4602$ Å, die von Albertson, Harrison und McNally jr.[6] dem Übergang $a^6I_{15/2} - z^6K^\circ_{13/2}$ zugeordnet wurde, fällt aus diesem Schema heraus. Sie zeigt keine aufgelöste Hfs., während die zum gleichen Term $z^6K^\circ_{13/2}$ führenden Linien $\lambda = 4156$ Å und $\lambda = 4358$ Å eine Is.V. von etwa $-50 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ besitzen. Gegen die Einordnung der Linie $\lambda = 4602$ Å an dieser Stelle sprechen folgende Gründe:

1. Die Linie besitzt eine viel zu geringe Is.V.

2. Allen Linien der Übergänge $a^6I - z^6K^\circ$ wurden von King[17] die Temperaturklassen III E und IV E zugeordnet, ihr dagegen die Klasse V E.

3. Die Einordnung aller Linien dieser Übergänge sind durch Zeeman-Untersuchungen gestützt, während für sie keine Zeeman-Daten vorliegen.

Ihre Einordnung kann demnach nicht länger aufrecht erhalten werden, sie ist deswegen auch nicht in Tabelle 3 aufgeführt.

Da die Linien des Typs $4f^4\,5d\,a^6L - z^6K^\circ$ in der Hohlkathode viel schwächer angeregt werden als die Linien des Typs $4f^4\,6s\,a^{6,4}I - z^6K^\circ$, konnten von jenen nur wesentlich weniger Linien ausgemessen werden. Bei der Untersuchung der Is.V. im Sm II-Spektrum konnten die entsprechenden Übergänge von den höherliegenden ungeraden Termen nach Termen der Konfiguration $4f^6\,5d$ nicht mit dem Fabry-Perot-Interferometer erhalten werden. Die Verfasser[18] konnten jedoch auf

[17] King, A. S.: Astrophys. J. **78**, 9 (1933).
[18] Brix, P., u. H. Kopfermann: Z. Physik **126**, 344 (1949).

Tabelle 3. *Isotopieverschiebung Nd* 142—144 *in Linien und Termen des Nd II*

In den Feldern Wellenlängen in Å, darunter Is.V. in $10^{-3}$ cm$^{-1}$. Unter den Termsymbolen Is.V. in $10^{-3}$ cm$^{-1}$: für die Terme $a^6I_{7/2}$, $z^6K^\circ_{9/2}$ bezogen auf $a^6L_{11/2}$, für $a^6I_{9/2}$, $z^6K^\circ_{11/2}$ bezogen auf $a^6L_{13/2}$ und für die restlichen Terme bezogen auf $a^6L_{21/2}$.

| | | $z^6K^\circ_{9/2}$ +41,3 | $z^6K^\circ_{11/2}$ +53,0 | $z^6K^\circ_{13/2}$ +18,9 | $z^6K^\circ_{15/2}$ +19,9 | $z^6K^\circ_{17/2}$ +24,6 | $z^6K^\circ_{19/2}$ +11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a^6I_{7/2}$ +70,4 | 4304 **−29,1** | | | | | |
| | $a^6I_{9/2}$ +68 | | 4177 **−15** | | | | |
| | $a^6I_{11/2}$ +69,5 | | | 4156 **−50,6** | | | |
| | $a^6I_{13/2}$ +72,4 | | | 4358 **−53,5** | 4109 **−52,5** | | |
| $4f^4\,6s$ | $a^6I_{15/2}$ +74,6 | | | | 4326 **−54,7** | 4061 **−50,0** | |
| | $a^6I_{17/2}$ +72,7 | | | | | 4285 **−47,1** | 4012 **−61,7** |
| | $a^4I_{11/2}$ +70,4 | | | 4452 **−51,5** | | | |
| | $a^4I_{13/2}$ +72,4 | | | | 4463 **−52,5** | | |
| | $a^6L_{11/2}$ − | 5320 **+41,3** | | | | | |
| $4f^4\,5d$ | $a^6L_{13/2}$ − | | 5273 **+53,0** | | | | |
| | $a^6L_{21/2}$ − | | | | | | 5131 **+11** |

von King[19] mit einem lichtstärkeren Gitterspektrographen ausgeführte Messungen zurückgreifen*.

Die in den Nd II-Linien beobachteten Is.V. zwingen zu folgender Deutung (siehe Tabelle 3). Die Terme der Elektronenkonfiguration $4f^4\,5d$ besitzen keine vom Kernvolumeneffekt herrührende merkliche Is.V. gegenüber der Seriengrenze $4f^4$. Die von ihnen ausgehenden Linien geben demnach sofort die Is.V. der entsprechenden ungeraden Terme an. Die untersuchten Terme der $4f^4\,6s$-Konfiguration besitzen alle eine

* Allerdings konnte King wegen des geringeren Auflösungsvermögens des Gitters die Hfs. der Sm-Linien nur sehr unvollkommen in ein Dublett auflösen.

[19] King, A. S.: Astrophys. J. **82**, 140 (1935).

annähernd gleich große positive Is.V. gegenüber den drei Bezugstermen $a^6L_{11/2,\,13/2,\,21/2}$ der $4f^4\,5d$-Konfiguration.

Für die tiefen Terme ungerader Parität kommen, wie z.B. auch der Vergleich mit dem Sm-Spektrum[20,21,22,23] zeigt, die Konfigurationen $4f^4\,6p$, $4f^3\,6s^2$ und $4f^3\,5d\,6s$ in Betracht. Da der Term $z^6K^\circ_{19/2}$ nur eine kleine Is.V. besitzt, muß er im wesentlichen der Konfiguration $4f^4\,6p$ angehören und eine kleine Störung durch einen Term der $4f^3\,5d\,6s$-Konfiguration erfahren haben, denn die Konfiguration $4f^3\,6s^2$ vermag keinen Term mit $J=19/2$ zu bilden. Ähnlich können auch die anderen Terme des $z^6K^\circ$-Multipletts durch Terme der $4f^3\,5d\,6s$-Konfiguration gestört sein. Die gemessenen, teilweise sehr großen Is.V. lassen sich jedoch nur verstehen, wenn diese Terme durch eine starke Beimischung der $4f^3\,6s^2$-Konfiguration zu $4f^4\,6p$ entstehen.

Tabelle 4. *Isotopieverschiebung (in $10^{-3}\,cm^{-1}$) in Termen der Konfiguration $4f^4\,6s$ bezogen auf die Seriengrenze $4f^4$*

| Term . . . . | $a^6I_{7/2}$ | $a^6I_{9/2}$ | $a^6I_{17/2}$ |
|---|---|---|---|
| Is.V. . . . . | $+70{,}4\pm2$ | $+68{,}0\pm6$ | $+72{,}7\pm6$ |

Aus den Linienpaaren $\lambda\lambda$ 5131; 4012 Å, $\lambda\lambda$ 5273; 4177 Å und $\lambda\lambda$ 5320; 4304 Å lassen sich unmittelbar die in Tabelle 4 zusammengestellten Is.V. für drei Terme der $4f^4\,6s$-Konfiguration, bezogen auf die Terme $4f^4\,5d\,a^6L_{11/2,\,13/2,\,21/2}$ gewinnen. Als Mittelwert für den allein von dem $6s$-Elektron herrührenden Kernvolumeneffekt erhält man nach Berücksichtigung des einfachen Kernmitbewegungseffektes[24]

$$\beta\,\Delta T_{6s}\,(142\text{—}144) = (70{,}6\pm3)\cdot10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1},$$

wobei Abschirmungseffekte durch den Faktor $\beta\,(\approx1)$[9] berücksichtigt werden. Die gemessenen Is.V. der übrigen Terme der $4f^4\,6s$-Konfiguration wurden bei der Mittelwertbildung nicht verwandt, da diese Werte nur über drei und mehr Linien an den Bezugsterm $a^6L_{21/2}$ angeschlossen werden konnten und dadurch ihre Is.V. etwas unsicherer sind.

### 5. Relative Isotopenlage

Die wie bei NÖLDEKE und STEUDEL[1] gebildeten Mittelwerte der relativen Isotopenlage in den in Tabelle 2 aufgeführten Nd II-Linien des Typs $4f^4\,6s\;a^{6,4}I - z^6K^\circ$ betragen (Mittelwert des Abstandes Nd 142—144

[20] ALBERTSON, W.: Phys. Rev. **47**, 370 (1935).
[21] ALBERTSON, W.: Astrophys. J. **84**, 26 (1936).
[22] ALBERTSON, W.: Phys. Rev. **52**, 644 (1937).
[23] BRIX, P.: Z. Physik **126**, 431 (1949).
[24] Zum Beispiel KOPFERMANN, H.: Kernmomente, 2. Aufl. Frankfurt 1955.

gleich 2 gesetzt):

$$0\,(142);\ 1{,}05 \pm 0{,}03\,(144);\ 2{,}00 \pm 0{,}03\,(146);$$
$$2{,}96 \pm 0{,}05\,(148);\ 4{,}42 \pm 0{,}05\,(150),$$

dabei wurde die Linie $\lambda = 4304$ Å wegen ihres etwas größeren relativen Fehlers nicht berücksichtigt. Die Linie $\lambda = 5273$ Å hingegen besitzt die relative Isotopenlage 0 (142); $1{,}07 \pm 0{,}03$ (144); $2{,}02 \pm 0{,}03$ (146); $3{,}08 \pm 0{,}05$ (148); $4{,}69 \pm 0{,}05$ (150). Die Werte dieser Linie stimmen im Gegensatz zu den Werten der anderen Nd II-Linien gut mit den im Nd I gefundenen relativen Isotopenlagen[1] überein. In Fig. 3 sind die relativen Isotopenlagen noch einmal gegenübergestellt. Die Ergebnisse

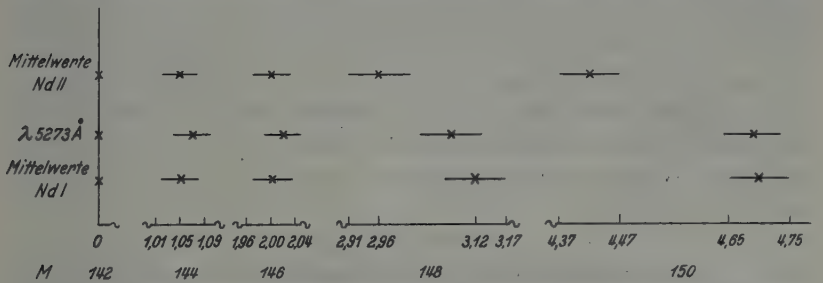



Fig. 3. Vergleich der relativen Is.V. in den untersuchten Nd I- und Nd II-Linien. Abszisse relative Isotopieverschiebung, Maßstab zwischen den einzelnen Isotopen unterbrochen. *M* Massenzahl

zeigen, daß die untersuchten Nd-Linien hinsichtlich ihrer relativen Isotopenlage deutlich in zwei Gruppen zerfallen. Zur ersten Gruppe gehören alle untersuchten Nd I-Linien und die Nd II-Linie $\lambda = 5273$ Å, während die restlichen Nd II-Linien der zweiten Gruppe angehören, die sich von der ersten Gruppe durch das Auftreten kleinerer relativer Isotopenlagen für die Isotope Nd 148 und 150 unterscheidet.

Durch eine verschieden gute Auflösung der Nd-Linien lassen sich diese Abweichungen von der für den Kernvolumeneffekt charakteristischen Konstanz der relativen Isotopenlagen[9] wohl kaum verstehen. Zwar ist (Fig. 1 und 2) die Auflösung der Linie $\lambda = 5273$ Å schlechter als die der zur zweiten Gruppe gehörende Linie $\lambda = 4012$ Å, jedoch ist die Auflösung der restlichen Nd II-Linien nicht wesentlich besser als die der Linie $\lambda = 5273$ Å. Außerdem liegen auch für einige Nd I-Linien neuere Messungen von Blaise und Chantrel[25] vor, die die bei[1] angegebenen Werte im wesentlichen bestätigen, obwohl ihnen eine bessere Auflösung der Nd I-Linien gelang. Eine Erklärung der Abweichungen durch einen massenabhängigen Isotopieverschiebungseffekt[9] kommt ebenfalls nicht in Frage, da dann auch die Lagen der zum Isotop Nd 144 gehörenden Komponente voneinander abweichen sollten.

[25] Blaise, J., u. H. Chantrel: Briefliche Mitteilung an A. Steudel.

Die Abweichungen in den relativen Isotopenlagen lassen sich aber verstehen, wenn man annimmt, daß in den Linien der ersten Gruppe die ungeraden Isotope Nd 143 und Nd 145 nur eine kleine magnetische Aufspaltung besitzen. Sind die Schwerpunkte der ungeraden Isotope im Sinne eines „odd-even-staggering" zu den entsprechenden leichteren Isotopen verschoben, so werden, wie man sich unter Berücksichtigung der relativen Isotopenhäufigkeiten und des auftretenden Linienprofiles überlegen kann, die dem Isotop Nd 142 und dem Isotop Nd 144 zugeordneten Komponenten derart zu der Nd 146-Komponente hin verschoben, daß die zwischen diesen Isotopen bestehende relative Isotopenlage nicht geändert wird. Da aber der als Maßstab dienende Abstand Nd 142—146 durch diese Verschiebung verkleinert wird, werden für die Isotope Nd 148 und Nd 150 zu große relative Isotopenlagen gefunden.

Die in den Nd II-Linien $4f^4\,6s\,a^{4,6}I - z^6K^\circ$ beobachteten relativen Isotopenlagen der geraden Isotope erscheinen nach dem Obigen etwas weniger durch die ungeraden Isotope verfälscht, deshalb soll im folgenden mit diesen Werten gerechnet werden.

## 6. Berechnung der experimentellen Isotopieverschiebungskonstanten

Mit dem Wert für den Kernvolumeneffekt eines $6s$-Elektrons aus Abschnitt 4 und den Mittelwerten der relativen Isotopenlagen in den Nd II-Linien $4f^4\,6s\,a^{4,6}I - z^6K^\circ$ aus Abschnitt 5 erhält man für die Isotopenpaare des Neodyms die in Tabelle 5 zusammengestellten Werte der Is.V.

Tabelle 5. *Kernvolumeneffekt des 6s-Elektrons für die Nd-Isotopenpaare gerader Massenzahl in* $10^{-3}\,cm^{-1}$

| | 142—144 | 144—146 | 146—148 | 148—150 |
|---|---|---|---|---|
| $\beta\,\Delta T_{6s}$ | 70,6 | 63,9 | 64,5 | 98,1 |

Die für die Berechnung der experimentellen Is.V. K. benötigte Größe $n_a^3/Z_a^2\,(dn_a/dn)$ kann durch eine Interpolation aus den von LINDENBERGER[26] für die $4f^n\,6s$-Sequenz graphisch dargestellten Werten zu

$$n_a^3/Z_a^2\,(dn_a/dn) = 2{,}65 \pm 0{,}05$$

gewonnen werden. Weiter erhält man nach dem von BRIX[27] angegebenen Verfahren aus den Abständen $\delta T_{s-p}$ der Schwerpunkte der Konfigurationen „Rumpf + $6p$-Elektron" und „Rumpf + $6s$-Elektron" durch Interpolation für das Nd II-Spektrum den Wert $n_a^3/Z_a^2\,(dn_a/dn) = 2{,}7 \pm 0{,}2$. Allerdings ist diese Methode in dem vorliegenden Fall mit einer größeren

[26] LINDENBERGER, K. H.: Z. Physik **141**, 476 (1955).
[27] BRIX, P.: Z. Physik **132**, 579 (1952).

Unsicherheit behaftet, da nicht alle benötigten Terme der $4f^4\,6p$-Konfiguration bekannt sind und außerdem der Termschwerpunkt der $4f^4\,6p$-Konfiguration durch die in Abschnitt 4 beschriebene Störung beeinflußt ist. Mit $n_a^3/Z_a^2\,(dn_a/dn) = 2{,}65$ erhält man die in Tabelle 6 aufgeführten Werte für die experimentellen Is.V.K. $C_{\mathrm{exp}}$ der Nd-Isotope gerader Massenzahl, die sich, genau wie $\Delta T_{6s}$, nur bis auf den Faktor $\beta(\approx 1)$ angeben lassen.

## 7. Schluß

Die experimentellen Is.V.K. sind ein Maß für die beim Einbau zweier Neutronen in den Atomkern auftretenden Änderungen von Kernvolumen und Kerngestalt, sie sind die Summe aus einem der Radiusänderung der Ladungskugel proportionalen Anteil (Kernvolumeneffekt) und einem der Differenz der Quadrate der wahren (intrinsic) Quadrupolmomente proportionalen Anteil (Quadrupoleffekt)[18, 28]. Messungen der experimentellen Is.V.K. gestatten es also, Aussagen über die Kerndeformationen von Isotopen gerader Massenzahlen auch in der Nähe der magischen Nukleonenzahlen, wo diese Deformationen klein sind, zu machen. Hier ist die Messung von Is.V.K. den anderen Methoden (Messung von Energie, Lebensdauer oder Wirkungsquerschnitt für Coulombanregung der ersten angeregten Kernrotationszustände) zur Bestimmung von Kerndeformationen überlegen, da diese alle auf einer Beschreibung der ersten angeregten Kernzustände durch das Bohrsche Modell[29] der stark deformierten Kerne beruhen.

Nachdem durch die Untersuchung der relativen Isotopenlage im Nd I-Spektrum gezeigt werden konnte, daß sowohl beim Nd als auch beim Sm ein charakteristischer Sprung in der Is.V. beim Einbau des 45. Neutronenpaares auftritt, der von Brix und Kopfermann[18] erstmalig durch die verschieden starke Deformation der Kerne mit 88 und

Tabelle 6. *Experimentelle Isotopieverschiebungskonstanten $\beta C_{\mathrm{exp}}$ der stabilen Nd- und Sm-Isotope gerader Massenzahl und die Verhältnisse $\beta C_{\mathrm{exp}}/C_{\mathrm{th}}$* (Erläuterungen s. Text)

| | Neutronenzahl | 82—84 | 84—86 | 86—88 | 88—90 | 90—92 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nd | Massenzahl . . . | 142—144 | 144—146 | 146—148 | 148—150 | |
| | $\beta C_{\mathrm{exp}}$ . . . . . | $187 \pm 35$ | $169 \pm 35$ | $171 \pm 40$ | $260 \pm 50$ | |
| | $\beta C_{\mathrm{exp}}/C_{\mathrm{th}}$ . . . . | 1,46 | 1,33 | 1,35 | 2,08 | |
| Sm* | Massenzahl . . . | 144—146 | 146—148 | 148—150 | 150—152 | 152—154 |
| | $\beta C_{\mathrm{exp}}$ . . . . . | (190) ** | (190) ** | 216 | 317 | 172 |
| | $\beta C_{\mathrm{exp}}/C_{\mathrm{th}}$ . . . . | (1,30) | (1,30) | 1,48 | 2,16 | 1,18 |

* Die Fehlergrenzen für die Sm-Werte betragen 25%.

** Diese Werte wurden aus der halben Is.V. zwischen den Isotopen Sm 144 und 148 berechnet. (Das Isotop Sm 146 kommt in der Natur nicht vor.)

[28] Wilets, L., D. L. Hill u. K. W. Ford: Phys. Rev. **91**, 1488 (1953).

[29] Bohr, A.: Rotational States of Atomic Nuclei. Kopenhagen 1954.

90 Neutronen erklärt wurde, zeigt nunmehr die Bestimmung der experimentellen Is.V.K., daß diese starke Änderung der Kerndeformation nicht nur an der gleichen Stelle beim Auffüllen der Neutronenschale auftritt, sondern daß die Änderung auch von nahezu gleicher Größe ist. Dies entnimmt man Tabelle 6, in der die Verhältnisse $C_{exp}/C_{th}$ ($C_{th}$ nach Humbach[30] mit Kernradius $R_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}}$ cm berechnet) für Nd und Sm bezogen auf gleiche Neutronenzahlen eingetragen sind. Alle Nd-Werte sind etwas kleiner als die entsprechenden Sm-Werte, jedoch liegen die Abweichungen noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Herrn Professor Dr. H. Kopfermann und Herrn Dr. A. Steudel möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge danken. Herrn Dr. E. Engelhard, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, habe ich für die Überlassung der Kr 84-Lampe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der benutzten Spektralapparate vielmals zu danken.

G. Nöldeke, Heidelberg, I. Physikalisches Institut der Universität

[30] Humbach, W.: Z. Physik **133**, 589 (1952).

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 285—299 (1955)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

# Die Amplituden der Wellenfelder bei Elektroneninterferenzen im LAUE-Fall

Von

H. NIEHRS und E. H. WAGNER

*(Eingegangen am 8. Oktober 1955)*

Die Berechnung der einzelnen Amplituden in den Wellenfeldern nach der dynamischen Interferenztheorie erfolgt im letzten Schritt gewöhnlich durch Lösung des inhomogenen Gleichungssystems der Grenzbedingungen, dessen Koeffizienten die zuvor berechneten Amplitudenverhältnisse innerhalb eines jeden Wellenfeldes sind. Bei Mehrfachinterferenzen ist dabei eine umständliche Auswertung von Determinanten erforderlich. Dieser Weg kann im LAUE-Fall entscheidend dadurch verkürzt werden, daß sich zur Koeffizientenmatrix jenes Gleichungssystems die *reziproke* Matrix sofort in einfacher Form angeben läßt. Diese wird hergeleitet auf Grund der Tatsache, daß sich das homogene System der Amplitudenverhältnisgleichungen zu einer Matrixgleichung zusammenfassen läßt, die den Charakter einer Eigenwertgleichung mit HERMITEscher Operatormatrix hat. — Für den Fall nahezu senkrechter Einstrahlung auf die Grenzfläche eines Kristalls haben bereits E. FUES und E. H. WAGNER [*4*] dies Verfahren benutzt. Im folgenden wird gezeigt, daß es sich auch für beliebige Einstrahlungsrichtung im LAUE-Fall entwickeln und rechtfertigen läßt. Aus der so gewonnenen Darstellung der Wellenamplituden lassen sich einige bemerkenswerte Eigenschaften der Wellenfelder ablesen.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für das dynamische Verhalten von Elektronenstrahlen im periodischen Raumgitter eines Kristalls führt wie bekannt (siehe z.B. [*5*], S. 241) zu Lösungsfunktionen der Form

$$e^{-2\pi i(\mathfrak{K}_j,\mathfrak{r})} \cdot \sum_m \psi_{mj}\, e^{-2\pi i(\mathfrak{b}_m,\mathfrak{r})}. \tag{1}$$

Die „FOURIER-Amplituden" $\psi_{mj}$ einer jeden solchen Lösung (Index $j$) sind dabei durch ein System von linearen homogenen Gleichungen (siehe [*5*], S. 243)

$$\frac{(\mathfrak{K}_j + \mathfrak{b}_m)^2 - k^2(1 + \varphi_o)}{k^2} \cdot \psi_{mj} = \sum_{n \neq m}{}' \varphi_{m-n}\, \psi_{nj} \tag{2}$$

miteinander verknüpft, die eine notwendige Folge der SCHRÖDINGER-Gleichung sind. Im einzelnen bedeuten hierin

$k^2 = \frac{2me}{\hbar^2} U$ — das Quadrat der Wellenzahl der Elektronen im feldfreien Vakuum ($m$ die Masse und $eU$ die Energie der Elektronen),

$\mathfrak{r}$ den Ortsvektor im Kristall,

$\mathfrak{K}_j$ den für die Lösung $j$ charakteristischen Grundwellenvektor,

$\mathfrak{b}_m$ den reziproken Gittervektor zum Indextripel $m$,

$U \cdot \varphi_m$ den Fourier-Koeffizienten zum Indextripel $m$ in der Fourier-Reihe der periodischen Ortsfunktion des inneren Kristallpotentials („Strukturpotential" zur Interferenz $m$).

Die Gln. (2) bestimmen die Lösungen je nur bis auf einen konstanten Faktor, den wir zunächst willkürlich annehmen. Die im Kristall wirklich auftretenden Wellenfelder werden dann durch Multiplikation solcher Lösungen mit bestimmten Faktoren erhalten, die sich durch Grenzbedingungen ergeben. Fällt primär eine ebene Welle von Elektronen auf die ebene Kristallgrenzfläche (Einheitsvektor $\mathfrak{z}$ in Richtung ihrer inneren Normalen), so wird die Gesamtheit der Lösungen zunächst dadurch eingeschränkt, daß die Wellenvektoren $\mathfrak{K}_j$ sämtlich mit dem primären Wellenvektor $\mathfrak{k}$ ($|\mathfrak{k}| = k$) durch die Gleichheit ihrer Tangentialkomponenten (bezogen auf die Eintrittsfläche) verknüpft sein müssen. Der Koeffizient

$$R_{mj} = \frac{(\mathfrak{K}_j + \mathfrak{b}_m)^2 - k^2(1 + \varphi_o)}{k^2} \tag{3}$$

$$= \frac{(\mathfrak{K}_j - \mathfrak{k})^2 + 2\,((\mathfrak{K}_j - \mathfrak{k}), (\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m)) + (\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m)^2 - k^2}{k^2} - \varphi_o \tag{4}$$

in Gl. (2) läßt dann mit den Abkürzungen

$$\mathfrak{K}_j - \mathfrak{k} = \mathfrak{z}\, k\, A_j,$$

$A_j$ die „Anpassung" im Wellenfeld $j$,

$$k - |\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m| = k \cdot \varrho_m,$$

$\varrho_m$ der „Anregungsfehler" der Interferenz $m$ (relativer Abstand des reziproken Gitterpunkts $m$ von der Fläche der Ausbreitungskugel),

$$\cos \eta_m = \frac{(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m, \mathfrak{z})}{|\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m|} \tag{5}$$

die Umformung in

$$R_{mj} = A_j^2 + 2A_j(1 - \varrho_m)\cos\eta_m - 2\varrho_m + \varrho_m^2 - \varphi_o \tag{6}$$

zu. Der Index $o$ bezeichnet hier und im folgenden das Indextripel $m = (o\,o\,o)$.

Wir setzen nun den Laue-Fall voraus, d.h. es gebe eine Zahl $s$ derart, daß

$$|\varphi| < |s \cdot \cos\eta_m| \ll \cos^2\eta_m \quad \text{für alle Indextripel } m \tag{7}$$

und

$$|\varphi| < |s \cdot \cos\eta_m| \ll |\varrho_m|, \quad \text{wenn } \cos\eta_m < 0. \tag{8}$$

$\varphi$ bezeichne dabei die größte aller Zahlen $\varphi_m$. Die Voraussetzung (7) besagt ungefähr, daß alle Strahlrichtungen mit der Eintrittsfläche

Winkel mindestens der Größe $10^{-2}$ bilden; die Voraussetzung (8), daß Interferenzen, die an der Eintrittsfläche austretende Strahlen ergeben, nur mit großen Anregungsfehlern auftreten. Das eigentlich unendlich viele Gleichungen mit unendlichen Summen umfassende Gleichungssystem (2) reduzieren wir dann auf ein endliches durch die folgende Einschränkung des Wertebereichs der Indextripel $m$: Es werden nur solche $m$ zugelassen, für die

$$|\varrho_m| \lesssim s \cdot \cos \eta_m \qquad (9)$$

und damit $\cos \eta_m > 0$ gilt. Zugelassen sind also nur solche reziproken Gitterpunkte, deren Abstand von der Fläche der Ausbreitungskugel unterhalb einer mit $s$ verknüpften Schranke liegt. Die Wahl der Größe $s$ ist dabei zunächst nur durch die Bedingungen (7) und (8) eingeschränkt, und die Bedeutung dieser Wahl werden wir weiter unten noch erörtern. Mit der Begrenzung (9) für den Wertebereich der Indextripel $m$ wird nun die Anzahl der zugelassenen Indextripel endlich, und zwar sei sie $M$. Die Anzahl der beizubehaltenden Gleichungen des Systems (2) wird dann ebenfalls $M$, und die Summe auf der rechten Seite in diesen Gleichungen erstreckt sich jeweils nur über $M-1$ Glieder. Die Koeffizientendeterminante des Systems wird von $M$-ter Ordnung und stellt wegen der Form (6) der Diagonalglieder ein Polynom $2M$-ten Grades in $A_j$ dar. Betrachten wir $A_j$ als Unbekannte, so ergibt das Nullsetzen dieser „reduzierten" Determinante eine „reduzierte" Dispersionsgleichung. Sie liefert uns $M$ Anpassungen

$$A_j \lesssim s \qquad (10)$$

sowie $M$ Anpassungen

$$A_j = -2 \cdot \cos \eta_m + O(s) \qquad (11)$$

entsprechend den zugelassenen Werten von $m$. Denn es ist im Hinblick auf Gln. (6) und (9)

$$A_j = -\cos \eta_m \pm \cos \eta_m \cdot \sqrt{1 + \frac{R_{mj}}{\cos^2 \eta_m} + O\left(\frac{s}{\cos \eta_m}\right)}. \qquad (12)$$

Wäre nun für alle zugelassenen Indextripel $m$

$$R_{mj} \gtrsim \cos^2 \eta_m \gg s \cdot \cos \eta_m,$$

so hieße das, daß in der reduzierten Determinante alle Hauptdiagonalglieder groß gegen alle übrigen Glieder wären, womit die reduzierte Dispersionsgleichung niemals erfüllt sein könnte. Es muß also zu jedem Index $j$ ein Indextripel $m$ derart geben, daß

$$R_{mj} \lesssim s \cdot \cos \eta_m \ll \cos^2 \eta_m \qquad (13)$$

ist, und aus Gl. (12) die Näherungsdarstellungen (10) und (11) folgen.

Die reduzierte Dispersionsgleichung liefert uns aber auch *alle* $A_j$, die der Bedingung (10) genügen. Denn, diese vorausgesetzt, werden die in der reduzierten Determinante nicht enthaltenen Diagonalglieder der ursprünglichen Determinante mit Indextripeln $m'$, für die $\varrho_{m'} \gg s \cdot \cos \eta_{m'}$,

$$R_{m'j} \sim -2\varrho_{m'} + \varrho_{m'}^2 \gg s \cdot \cos \eta_{m'} \tag{14}$$

($\varrho_{m'}$ kann nach Definition nicht größer als $+1$ sein!). Dies bedeutet aber, daß die ursprüngliche Determinante angenähert gleich dem Produkt aus der reduzierten Determinante und den Diagonalgliedern $R_{m'j}$ ist, die der reduzierten Determinante nicht angehören. Auch die ursprüngliche Dispersionsgleichung kann daher keine weiteren Lösungen $A_j$ liefern, für die die Beziehung (10) gilt. Es gibt also insgesamt nur die $M$ aus der reduzierten Dispersionsgleichung folgenden Anpassungen $A_j$ dieser Art, und auf diese werden wir unser Interesse später beschränken.

Die aus den Anpassungen nach Gl. (11), d.h. mit der Eigenschaft

$$(\mathfrak{K}_j + \mathfrak{b}_m, \mathfrak{z}) \sim -(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m, \mathfrak{z}), \tag{15}$$

hervorgehenden Lösungen stellen im Laue-Fall im Kristall „rücklaufende" Wellenfelder dar. Diese unterscheiden sich von den übrigen, „voranlaufenden", wesentlich dadurch, daß ihr Elektronenstrom im Kristall nahezu in der Richtung von $\mathfrak{K}_j + \mathfrak{b}_m$, also von der Rückfläche aus zur Eintrittsfläche hin läuft. Rücklaufende Wellenfelder können daher ihren örtlichen Ausgangspunkt nur dort nehmen, wo ein voranlaufendes Wellenfeld auf die Rückfläche des Kristalls auftrifft. Man kann sie demnach als dort „reflektierte" auffassen. Allerdings werden an einem so erregten Ausgangsort im Prinzip stets zugleich alle ($M$) möglichen rücklaufenden Wellenfelder entstehen, ebenso wie an der Eintrittsfläche im Prinzip stets zugleich $M$ voranlaufende Wellenfelder entstehen. Ist eine zur Eintrittsfläche parallele Rückfläche (Austrittsfläche) nicht vorhanden (Kristallkeil!), so treten rücklaufende Wellenfelder mit den der bisherigen Betrachtung eigentümlichen Tangentialkomponenten der Wellenvektoren [Gln. (5) und (6)] überhaupt nicht auf. Statt dessen sind es rücklaufende Wellenfelder mit anderen Tangentialkomponenten (bezogen auf die Eintrittsfläche). Durch solche werden die als unmittelbare Fortsetzung des Primärstrahls in den Kristall hinein voranlaufenden Wellenfelder auch ihrer Intensität nach nicht beeinflußt. Die Grenzbedingungen an der Austrittsfläche enthalten diese voranlaufenden Wellenfelder vielmehr nur als bekannte Größen und bestimmen lediglich die austretenden Strahlen und die rücklaufenden Wellenfelder. Das gleiche würde auch bei Vorhandensein einer zur Eintrittsfläche parallelen Rückfläche gelten, wenn die voranlaufenden und die rücklaufenden Wellenfelder sich an der Eintrittsfläche nicht mehr überlagern würden. Das könnte z.B. eintreten, wenn der

Bündelquerschnitt des Primärstrahls sehr klein, d.h. die „Strombahnen" der Wellenfelder im Kristall sehr schmal und die Kristalldicke groß gemacht werden könnten*. Abgesehen von diesem „Elementarfall" aber würde eine Diskussion der Grenzbedingungen bei planparallelen Kristallen zeigen, daß die größte Amplitude eines rücklaufenden Wellenfeldes nur die Größenordnung

$$\frac{\varphi}{A_j} \sim \frac{\varphi}{2 \cdot \cos \eta_m}$$

(bezogen auf die Primäramplitude) erreicht (siehe z.B. auch [5], S. 304ff.). Im Hinblick auf unsere übrigen, durch die Wahl von $s$ bestimmten Vernachlässigungen können die rücklaufenden Wellenfelder praktisch also stets unberücksichtigt bleiben.

Die Beschränkung auf das reduzierte, endliche Gleichungssystem hat zur Folge, daß seine Lösungen nur Näherungen für die entsprechenden exakten des ursprünglichen, unendlichen Systems sind. Darüber hinaus fallen aber durch die Reduktion unendlich viele Lösungen überhaupt aus. Die ihnen entsprechenden Wellenfelder sind in der reduzierten Behandlung durch identisch verschwindende angenähert. Die Güte einer solchen Näherung hängt nun von der Wahl der Größe $s$ ab. Die bei der Behandlung eines Problems unter Hinzuziehung der Grenzbedingungen erhaltenen Amplituden der Wellenfelder sind mit absoluten Fehlern behaftet, die unterhalb einer von $s$ abhängigen Schranke liegen und mit wachsendem $s$ sehr klein werden.

Diese „Konvergenz"-Behauptung liegt allen bekannten konkreten Anwendungen der dynamischen Interferenztheorie zugrunde, ist aber unseres Wissens bisher niemals schlüssig bewiesen, sondern nur durch den praktischen Erfolg in der Übereinstimmung mit dem Experiment gerechtfertigt worden.

Für die Wahl der Größe $s$ in einer Reduktion setzt jedoch folgender Gesichtspunkt praktisch eine obere Grenze. Bezeichnet man mit $b^3$ das Volumen einer Elementarzelle des reziproken Gitters, so daß

* Da die für ebene Elektronenwellen aufgestellte dynamische Theorie erwartungs- und erfahrungsgemäß weitgehend auch noch für begrenzte Strahlbündel gilt — man denke an die dynamische Aufspaltung der Interferenzstrahlen an kleinen Kriställchen [1], [7] und die Energiestrombahnen bei Röntgeninterferenzen [2], [3] —, ist der Begriff einer Strombahn, d.h. eines Wellenfeld-erfüllten Raumbereichs von annähernd konstantem Querschnitt, der sich in Richtung des Stromdichtevektors des Wellenfeldes hinzieht, durchaus sinnvoll. Die Richtung der Strombahn eines rücklaufenden Wellenfeldes ist unseres Wissens allerdings noch nicht näher untersucht worden. Allgemein sind die Stromdichtevektoren von V. LAUE [6] in Formeln erfaßt und in ihrer Bedeutung hervorgehoben worden. — Mit diesen rücklaufenden Wellenfeldern sind die bei der Reflexion im BRAGG-Fall entstehenden einzelnen rückläufigen Interferenzwellen nicht zu verwechseln. Das gesamte dort entstehende Wellenfeld hat eine Strombahn parallel zur Eintrittsfläche. Einer einzelnen Welle im Kristall kann im allgemeinen, da sie nicht Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist, eine Stromdichte nicht zugeordnet werden.

$b \sim 10^{-2} k$ etwa den Abstand je zweier benachbarten reziproken Gitterpunkte angibt, so liegen der Größenordnung nach

$$\frac{4\pi k^2 \cdot 2b}{b^3} = 8\pi \frac{k^2}{b^2} \sim 10^5$$

reziproke Gitterpunkte in einem Höchstabstand $b$ von der Fläche der Ausbreitungskugel (Radius $k$) entfernt. In dieser Anzahl sind also Indextripel $m$ vorhanden, deren Anregungsfehler $\varrho_m$ den Wert $b/k \sim 10^{-2}$ noch nicht übersteigt. Mit der Größe von $s$ wird man daher weit unter diesem Wert bleiben müssen, wobei die Fehler in der Berechnung der Wellenamplituden (bezogen auf die Primäramplitude) kaum unter $\varphi/s \sim 10^{-2}$ gesenkt werden können.

Beschränkt man nun mit solchem Wert von $s$ den Wertebereich der Indextripel gemäß Beziehung (9) und dementsprechend die Menge der Indizes $j$ auf solche, die der Beziehung (10) genügen, so kann man Gl. (6) unter Vernachlässigung quadratischer Glieder in $A_j$ und $\varrho_m$ durch

$$R_{mj} = 2A_j \cos\eta_m - 2\varrho_m - \varphi_o \tag{16}$$

ersetzen. Diese Näherung bringt uns mit $s < 10^{-2}$ keinesfalls größere Fehler in die Berechnung der Amplituden herein als diejenigen, die aus der Reduzierung des Gleichungssystems (2) folgen*.

Nach Einsetzen des Ausdrucks (16) schreiben wir nun das Gleichungssystem (2) in der Form

$$\sum_{n \neq m}{}' \varphi_{m-n} \psi_{nj} N_j + (2\varrho_m + \varphi_o) \psi_{mj} N_j = 2 \cdot \cos\eta_m \cdot \psi_{mj} N_j A_j, \tag{17}$$

die erkennen lassen soll, in welcher Weise wir es durch eine Matrixgleichung zusammenfassen wollen. $N_j$ sei ein noch offengelassener Normierungsfaktor für die Lösungsfunktion mit dem Index $j$. Wir definieren jetzt die folgenden quadratischen Matrizen, deren Zeilen- und Spaltenindizes die $M$ Werte von $m$ bzw. die $M$ Werte von $j$ sein sollen:

$\boldsymbol{\Psi}$ mit den Elementen $\Psi_{mj} = \psi_{mj}$,
$\boldsymbol{F}$ mit den Elementen $F_{mm'} = \varphi_{m-m'}$ für $m \neq m'$, $F_{mm} = 2\varrho_m + \varphi_o$,
$\boldsymbol{Q}$ Diagonalmatrix mit den Elementen $Q_{mm} = \sqrt{\cos\eta_m}$
$\boldsymbol{A}$ Diagonalmatrix mit den Elementen $A_{jj} = A_j$,
$\boldsymbol{N}$ Diagonalmatrix mit den Elementen $N_{jj} = N_j$.

Bedeutet $\nu$ eine ganze Zahl, so sind auch $\boldsymbol{Q}^\nu$ und $\boldsymbol{N}^\nu$ Diagonalmatrizen, und es gilt

$$(\boldsymbol{Q}^\nu)_{mm} = Q_{mm}^\nu, \quad (\boldsymbol{N}^\nu)_{jj} = N_{jj}^\nu.$$

* Im übrigen wird im Anhang gezeigt, daß sich der weitere Gedankengang auch mit dem exakten, in $A_j$ quadratischen Ausdruck [Gl. (6)] durchführen läßt. Freilich führt die dann folgende Matrizenrechnung nicht auf eine unitäre Matrix und wird nicht ganz so einfach.

Die Reihenfolge der Indizes $m$ und die Reihenfolge der Indizes $j$ sind natürlich von vornherein und damit für alle Matrizen einheitlich festzulegen und im übrigen willkürlich. In diesen Matrixelementen geschrieben ist Gl. (17) identisch mit

$$\sum_{m'} \sum_{j'} F_{m\,m'} \Psi_{m'\,j'} N_{j'\,j} = 2 \cdot \sum_{m'} \sum_{j'} \sum_{j''} Q^2_{m\,m'} \Psi_{m'\,j'} N_{j'\,j''} A_{j''\,j}. \tag{18}$$

In den Summationen laufen $m'$ über alle Werte von $m$; $j'$ und $j''$ über alle Werte von $j$. Die Zusammenfassung aller Gleichungen für verschiedene Werte von $m$ und $j$ zu einer Matrixgleichung lautet

$$\boldsymbol{F \Psi N} = 2 \cdot \boldsymbol{Q^2 \Psi N A}. \tag{19}$$

Bei nahezu senkrechter Einstrahlung auf die Kristallgrenzfläche stimmen die Diagonalglieder von $\boldsymbol{Q}$ bis auf relative Fehler der Größenordnung $(b/k)^2 \sim 10^{-3}$ mit denen der Einheitsmatrix überein, und Gl. (19) kann ersichtlich sofort als Eigenwertgleichung mit dem HERMITEschen Operator $\boldsymbol{F}$, den (reellen) Eigenwerten $2A_j$ und den Spalten der Matrix $\boldsymbol{\Psi N}$ als Eigenvektoren behandelt werden. Von dieser Feststellung ausgehend haben FUES und WAGNER [4] bemerkt, daß die zu $\boldsymbol{\Psi N}$ reziproke Matrix mit Hilfe des Satzes von der Orthogonalität der Eigenfunktionen HERMITEscher Operatoren in sehr einfacher Form angebbar, und damit eine wesentlich vereinfachte Berechnung der im Kristall auftretenden Wellen möglich ist. Die dortige Schlußweise läßt sich aber auch dann durchführen, wenn $\boldsymbol{Q}$ von der Einheitsmatrix abweicht, d.h. auch dann noch, wenn man sich im LAUE-Fall nicht mehr auf nahezu senkrechten Einfall des Primärstrahls beschränkt. Nach Multiplikation der Gl. (19) mit $\boldsymbol{Q^{-1}}$ von links und in der Schreibweise

$$\boldsymbol{Q^{-1} F Q^{-1} \cdot Q \Psi N} = \boldsymbol{Q \Psi N} \cdot 2\boldsymbol{A} \tag{20}$$

erkennt man, daß auch dies eine Eigenwertgleichung ist, freilich mit der HERMITEschen Operatormatrix $\boldsymbol{Q^{-1} F Q^{-1}}$, den reellen Eigenwerten $2A_j$ und den Spalten der Matrix $\boldsymbol{Q \Psi N}$ als Eigenvektoren. Diese bilden ein orthogonales und nach geeigneter Wahl von $\boldsymbol{N}$ normiertes (gegebenenfalls orthogonalisiertes) System, so daß $\boldsymbol{Q \Psi N}$ eine unitäre Matrix ist, d.h.

$$(\boldsymbol{Q \Psi N})^+ (\boldsymbol{Q \Psi N}) = \mathbf{1} \quad \text{(Einheitsmatrix)} \tag{21}$$

Tritt nämlich ein Wert $A_j$ als $\nu$-fache Wurzel der Dispersionsgleichung zum Gleichungssystem (17) auf, so haben wir eine $(\nu - 1)$-fache Entartung des Eigenwertes $2A_j$. Mit einem solchen Eigenwert sind von den $M$ Amplitudengleichungen (17) nur $M - \nu$ linear unabhängig. Die Gesamtheit der zugehörigen Lösungsfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung ist also die Gesamtheit der Linearkombinationen von $\nu$

linear unabhängigen Lösungsfunktionen zu $A_j$. Diese linear unabhängigen Funktionen können aber so angenommen werden, daß sie die aus Gl. (21) folgenden „Orthogonalisierungsbedingungen" erfüllen, so daß die oben genannten Eigenvektoren sämtlich orthogonal im üblichen Sinne sind. (Aus dem entarteten Eigenwert ergibt sich zwar schließlich nur *ein* Wellenfeld im Kristall; dieses wird hier jedoch als Linearkombination von „orthogonalisierten" Lösungsfunktionen aufgebaut*.) Werden die Eigenvektoren zu einem entarteten Eigenwert durch einen Grenzübergang (zusammen*fallende* Eigenwerte) erhalten, so bleibt die Orthogonalität beim Grenzübergang erhalten, d.h. eine Orthogonalisierung ist nicht mehr notwendig. Zur *Normierung* haben wir aber die Matrix $\boldsymbol{N}$ nur so zu wählen, daß Gl. (21) erfüllt wird. Das ist der Fall, wenn

$$\boldsymbol{N}^{-2} = \boldsymbol{\Psi}^{+} \boldsymbol{Q}^2 \boldsymbol{\Psi}. \tag{22}$$

Die Diagonalelemente der Matrix $\boldsymbol{N}^2$ müssen also

$$N_j^2 = \frac{1}{\sum\limits_m (\cos \eta_m \cdot |\psi_{mj}|^2)} \tag{23}$$

sein. Dies ist die Normierungsbedingung. Ferner erhalten wir

$$\boldsymbol{\Psi}^{-1} = \boldsymbol{N}^2 \boldsymbol{\Psi}^{+} \boldsymbol{Q}^2 \tag{24}$$

als reziproke Matrix zu $\boldsymbol{\Psi}$.

Die Darstellung (24) mit (23) läßt sich zur einfachen Lösung der folgenden Aufgabe verwenden: Die im Kristall wirklich auftretenden Wellenamplituden $u_{mj}$ der einzelnen Wellenfelder $j$ ergeben sich aus den $\psi_{mj}$ nach Multiplikation mit gewissen Konstanten $c_j$, die für jedes Wellenfeld charakteristisch sind, wenn man von dem darin enthaltenen Normierungsfaktor absieht. Diese Konstanten $c_j$ sind aus den Grenzbedingungen zu bestimmen. Für den Laue-Fall [vgl. Bedingungen (8) und (9)] sind es nur diejenigen an der Eintrittsfläche des Primärstrahls. Nach Elimination der an dieser ins Vakuum reflektierten Strahlen liefern sie die Gleichungen

$$\sum_j \left(1 + \frac{A_j}{2 \cdot \cos \eta_m} + O(A_j \cdot \varrho_m)\right) \cdot \psi_{mj} c_j = \delta_{mo} \begin{pmatrix} = 1 \text{ für } m = o \\ = 0 \text{ für } m \neq o \end{pmatrix}. \tag{25}$$

* Andererseits können verschiedene $A_j$ aus der unreduzierten Dispersionsgleichung zu identischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung führen; nämlich dann (vgl. [5], S. 254), wenn die Differenz zweier Indextripel $m, m'$ gleich dem Indextripel der die Eintrittsfläche enthaltenden Netzebenenschar ist. Dann gilt aber, wie eine einfache geometrische Betrachtung im reziproken Gitterraum zeigt,

$$\frac{\varrho_m}{\cos \eta_m} - \frac{\varrho_{m'}}{\cos \eta_{m'}} = \frac{(\mathfrak{b}_{m'} - \mathfrak{b}_m, \mathfrak{z})}{k} \cdot (1 + O(\varrho_m, \varrho_{m'})),$$

und durch die Reduzierung mit einem Wert von $s$, der erheblich unter $10^{-2}$ liegt, ist solch ein Fall ohne weitergehende Reduzierung von selbst ausgeschlossen.

Die Amplitude der primär einfallenden Welle ist dabei zu 1 angenommen. Unter Berücksichtigung der Fehler, die durch die Näherung (16) in die Berechnung der Amplituden $\psi_{mj}$ hereinkommen, läßt sich Gl. (25) ohne Verschlechterung der Genauigkeit auch schreiben

$$\sum_j \psi_{mj} c_j = \delta_{mo}. \tag{26}$$

Auch dieses inhomogene Gleichungssystem, das nur mehr durch Variation des Index $m$ entsteht, läßt sich als Matrixgleichung schreiben, nämlich

$$\boldsymbol{\Psi}\, \boldsymbol{C}' = \mathbf{1}'. \tag{27}$$

Der Apostroph soll andeuten, daß die damit versehenen Buchstaben *ein*spaltige Matrizen bezeichnen: $\boldsymbol{C}'$ ist die einspaltige Matrix mit den Elementen $c_j$; $\mathbf{1}'$ ist die einspaltige Matrix, deren Elemente sämtlich 0 sind mit Ausnahme des Elements 1 in derjenigen Zeile, welche in der Matrix $\boldsymbol{\Psi}$ den Zeilenindex $m = o$ trägt. Die Auflösung der Gl. (27) nach $\boldsymbol{C}'$ lautet

$$\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{\Psi}^{-1} \mathbf{1}' = \boldsymbol{N}^2\, \boldsymbol{\Psi}^{+}\, \boldsymbol{Q}^2 \mathbf{1}' \tag{28}$$

d.h.

$$c_j = \cos\eta_o \cdot N_j^2\, \psi_{oj}^* = \frac{\cos\eta_o \cdot \psi_{oj}^*}{\sum\limits_m (\cos\eta_m \cdot |\psi_{mj}|^2)}. \tag{29}$$

Die im Kristall auftretende Wellenamplitude $u_{mj}$ zum Indextripel $m$ im Wellenfeld $j$ ist daher

$$u_{mj} = c_j \psi_{mj} = \frac{\psi_{mj}/\psi_{oj}}{\sum\limits_n \left( \frac{\cos\eta_n}{\cos\eta_o} \cdot \left| \frac{\psi_{nj}}{\psi_{oj}} \right|^2 \right)}, \tag{30}$$

wobei $n$ sämtliche Indextripel $m$ durchläuft. Im Falle einer Entartung $A_j = A_{j'}$ für $j \neq j'$ setzen sich die Amplituden $u_{mj}$ und $u_{mj'}$ natürlich additiv zur Amplitude *einer* Welle im Kristall zusammen; aus den Lösungsfunktionen $j$ und $j'$ (vgl. Gl. (1)) baut sich *ein* Wellenfeld im Kristall auf:

$$e^{-2\pi i (\mathfrak{K}_j, \mathfrak{r})} \cdot \sum_m (u_{mj} + u_{mj'})\, e^{-2\pi i (\mathfrak{b}_m, \mathfrak{r})}. \tag{31}$$

Man beachte, daß in diesem Endausdruck nur (von einer Normierung unabhängige) Amplituden*verhältnisse* $\psi_{mj}/\psi_{oj}$ auftreten, die zuvor aus dem Gleichungssystem (2) bzw. (17) mit einem bestimmten Indexwert $j$ ausgerechnet werden.

Der Vorteil der Wellenamplituden-Berechnung nach Gl. (30) besteht darin, daß die Amplituden im Wellenfeld $j$ nur als Funktion der Amplitudenverhältnisse im Wellenfeld $j$ erscheinen. Zur Berechnung des einen Wellenfeldes $j$ ist daher nur die Kenntnis der einen Anpassung $A_j$, nicht die der Anpassungen anderer Wellenfelder notwendig. Überdies entfällt die (bei Mehrfachinterferenzen oft umständliche) Auswertung

von Determinanten gemäß dem Gleichungssystem (26). Statt dessen wird es nur notwendig, die im Nenner von Gl. (30) auftretende Quadratsumme zu berechnen. Die Vorteile fallen besonders ins Gewicht bei der Bestimmung von Strahlintensitäten nach Durchstrahlung von *nicht*-planparallelen Kristallen, bei denen die Wellenfelder getrennt in austretende Strahlen zerfallen.

Aus Gl. (30) läßt sich sofort ablesen, daß die Wellenamplituden zum Indextripel $m = o$ für alle Indizes $j$ positiv reell sind: Die unabgebeugten Wellen sämtlicher Wellenfelder sind also im Kristall an der Eintrittsfläche in Phase mit der primär einfallenden Welle. Die aus ihrer Überlagerung an der Austrittsfläche eines planparallelen Kristalls resultierende Intensität des unabgebeugt austretenden Strahls bleibt daher unverändert, wenn man cet. par. die Einstrahlungsrichtung invertiert (oder wenn man cet. par. zu einem enantiomorphen Kristallgitter übergeht). Für die abgebeugten Interferenzstrahlen ist dies bekanntlich im allgemeinen nicht der Fall [8].

Ferner folgt aus Gl. (29), daß das Wellenfeld $j$ im Kristall überhaupt nicht auftritt, wenn $\psi_{oj}/\psi_{mj} = 0$ für irgendein Indextripel $m \neq o$ ist.

Schließlich ergibt sich aus Gl. (23) und (29) bzw. (30), daß die vom Wellenfeld $j$ mitgeführte mittlere Elektronenstromdichte (siehe hierzu [6]), gemessen in einer Ebene parallel zur Eintrittsfläche,

$$J_j = \frac{e\,h\,k}{\boldsymbol{m}} \cdot \sum_{\boldsymbol{m}} \cos \eta_m \cdot |u_{mj}|^2 = \frac{e\,h\,k}{\boldsymbol{m}} \cdot |c_j|^2 N_j^{-2} = \frac{e\,h\,k}{\boldsymbol{m}} \cdot \cos \eta_o \cdot u_{oj} \qquad (32)$$

ist: Die mittlere Elektronenstromdichte des Wellenfeldes $j$ verhält sich zur primär einfallenden Elektronenstromdichte $e\,h\,k \cdot \cos \eta_0/\boldsymbol{m}$ wie die Amplitude der unabgebeugten Welle des Wellenfeldes $j$ zur Amplitude der primär einfallenden Welle. Durch Summation der Gln. (32) für alle Indizes $j$ kann man weiterhin verifizieren, daß die Summe der von sämtlichen Wellenfeldern mitgeführten Stromdichten gleich der primär einfallenden ist.

## Anhang

Der Ausdruck nach Gl. (16) für $R_{mj}$ entstand durch Vernachlässigung von quadratischen Gliedern in $A_j$ und $\varrho_m$. Diese Vernachlässigung war durch die Fehler aus der Reduzierung des Gleichungssystems (2) auf endlich viele Gleichungen gerechtfertigt und führte zu einer einfachen Eigenwertgleichung mit Hermiteschem Operator. Die Amplitudengleichungen (2) lassen sich jedoch auch mit dem exakten Ausdruck (6) statt (16) in der exakten Matrixgleichung [vgl. Gl. (19)]

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{F\Psi N} - 2\boldsymbol{G\Psi NA} - \boldsymbol{\Psi NA}^2 = \boldsymbol{0} \qquad (19a)$$

schreiben und weiterbehandeln. Die Bedeutungen sind dieselben, wie auf S. 290 erklärt, mit der Abweichung

$$F_{m\,m} = 2\varrho_m - \varrho_m^2 + \varphi_o .$$

$\mathbf{0}$ bezeichnet die Nullmatrix (alle Elemente 0), und $\boldsymbol{G}$ vertritt $\boldsymbol{Q}^2$ mit den Elementen

$$G_{m\,m} = Q_{m\,m}^2 \cdot (1 - \varrho_m), \quad G_{m\,m'} = 0 \text{ für } m \neq m' .$$

Wir haben in Gl. (19a) also eine „Eigenwertgleichung“ (im erweiterten Sinne) mit linear und quadratisch auftretender „Eigenwert“-Matrix $\boldsymbol{A}$. Die Anzahl der „Eigenwerte“ ist damit an sich doppelt so groß wie früher. Wenn wir jedoch unser Interesse aus den früher genannten Gründen auf die Eigenwerte beschränken, die zu voranlaufenden Wellenfeldern führen, d.h. für die

$$A_j \lesssim s \ll \cos \eta_m \tag{10a}$$

ist, können wir auch jetzt mit quadratischen Matrizen rechnen und alle Diagonalelemente von $\boldsymbol{A}$ als klein gegen alle Diagonalelemente von $\boldsymbol{G}$ annehmen („$\boldsymbol{A} \ll \boldsymbol{G}$“).

Mit $\boldsymbol{S}$ nach Gl. (19a) bilden wir die ebenfalls verschwindende Matrix

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{N}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}^+\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N}) = (\boldsymbol{A}\boldsymbol{N}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{G}\,\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N} - \boldsymbol{N}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{G}\,\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N}\boldsymbol{A}) - \\ \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{N}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N}\boldsymbol{A}^2 - \boldsymbol{A}^2\boldsymbol{N}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N}) = \mathbf{0}, \end{aligned}\right\} \tag{19b}$$

welche $\boldsymbol{F}$ nicht mehr enthält. Das Element dieser Matrix mit dem Zeilenindex $j$ und dem Spaltenindex $j'$ ist

$$N_j N_{j'} (A_j - A_{j'}) \sum_m \left(G_{m\,m} + \frac{A_j + A_{j'}}{2}\right) \psi_{m\,j}^* \psi_{m\,j'} = 0. \tag{19c}$$

Nehmen wir an, daß $A_j \neq A_{j'}$ für $j \neq j'$ (Ausschluß einer „Entartung“), so folgt nach Division durch $(A_j - A_{j'})$, daß die Matrix

$$\boldsymbol{N}(\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{G}\,\boldsymbol{\Psi} + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{A}\,\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\Psi} + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A})\,\boldsymbol{N} = \boldsymbol{D} \tag{20a}$$

eine nicht-singuläre Diagonalmatrix ist, sofern $\boldsymbol{N}$ eine solche ist.

Gl. (20a) ist der Matrixausdruck für den fundamentalen (und exakt geltenden) „Orthogonalitätssatz“, daß der Vektor

$$\sum_m \frac{(\mathfrak{K}_j + \mathfrak{b}_m) + (\mathfrak{K}_{j'} + \mathfrak{b}_m)}{2} \cdot u_{m\,j}^* u_{m\,j'}, \tag{20b}$$

wenn die Indizes $j$ und $j'$ zwei *verschiedene* Wellenfelder im Kristall kennzeichnen, senkrecht zu $\mathfrak{K}_j - \mathfrak{K}_{j'}$, also *parallel (tangential) zur Eintrittsfläche* des Primärstrahls steht. Für $j = j'$ wäre dieser Vektor bekanntlich (abgesehen von einer universellen Konstanten $eh/\boldsymbol{m}$) die über die Elementarzelle des Kristallgitters gemittelte Elektronenstromdichte des Wellenfeldes $j$.

Ist hingegen $A_j$ ein $\nu$-facher Eigenwert, d.h. eine $\nu$-fache Wurzel der Säkulargleichung zum Gleichungssystem (2), so werden zu diesem $\nu$ linear-unabhängige „Eigenvektoren", d.h. Spalten der Matrix $\boldsymbol{\Psi}$, gehören. Diese lassen sich in üblicher Weise so „orthogonalisieren", daß sie für jedes Indexpaar $j, j'$, für welches $A_j = A_{j'}$ und $j \neq j'$ ist, die „Orthogonalisierungsbedingung"

$$\sum_m (G_{mm} + A_j)\, \psi^*_{mj} \psi_{mj'} = 0 \tag{20c}$$

erfüllen, wonach die Darstellung (20a) auch im Falle einer „Entartung" gilt. Wir können nun in dieser Darstellung die Matrix $\boldsymbol{N}$ so wählen, daß $\boldsymbol{D}$ die Einheitsmatrix wird. Dies ist der Fall, wenn

$$\boldsymbol{N}^{-2} = \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{G}\, \boldsymbol{\Psi} + \tfrac{1}{2} \boldsymbol{A}\, \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{\Psi} + \tfrac{1}{2}\, \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{A} \tag{22a}$$

oder

$$N_j^2 = \frac{1}{\sum_m (\cos \eta_m (1 - \varrho_m) + A_j)\, |\psi_{mj}|^2} \tag{23a}$$

gewählt wird („Normierungsbedingung").

Nach einer Umformung von Gl. (22a) in

$$\boldsymbol{\Psi}^{-1} = (\mathbf{1} - \tfrac{1}{2}\, \boldsymbol{N}^2\, \boldsymbol{\Psi}^+\, \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{A})^{-1}\, \boldsymbol{N}^2 (\boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{G} + \tfrac{1}{2}\, \boldsymbol{A}\, \boldsymbol{\Psi}^+) \tag{22b}$$

sieht man, daß sich $\boldsymbol{\Psi}^{-1}$ wegen $\boldsymbol{A} \ll \boldsymbol{G}$ und damit $\boldsymbol{N}^2\, \boldsymbol{\Psi}^+\, \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{A} \ll \mathbf{1}$ in eine Potenzreihe nach $\boldsymbol{A}$ entwickeln läßt, so daß

$$\boldsymbol{\Psi}^{-1} = \boldsymbol{N}^2 \left\{ \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{G} + \tfrac{1}{2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (\tfrac{1}{2}\, \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{N}^2 \boldsymbol{A})^\nu \cdot (\boldsymbol{\Psi}^+\, \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{N}^2 \boldsymbol{A}\, \boldsymbol{\Psi}^+ \boldsymbol{G} + \boldsymbol{A}\, \boldsymbol{\Psi}^+) \right\} \tag{24a}$$

wird. Wir haben damit eine Darstellung der reziproken Matrix $\boldsymbol{\Psi}^{-1}$ als Produktsumme ohne reziproke Matrizen gewonnen und verwenden diese zur Auflösung der Grenzbedingungsgleichungen.

Die Grenzbedingungen an der Eintrittsfläche lauten in Matrixform exakt

$$\boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{C}' = \mathbf{1}' + \boldsymbol{U}'_R, \tag{25a}$$

$$\boldsymbol{G}\, \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{C}' + \boldsymbol{\Psi} \boldsymbol{A}\, \boldsymbol{C}' = (\boldsymbol{G} + \boldsymbol{P})\, (\mathbf{1}' - \boldsymbol{U}'_R). \tag{25b}$$

Darin haben $\boldsymbol{C}'$ und $\mathbf{1}'$ die auf S. 293 erklärte Bedeutung, $\boldsymbol{P}$ ist die Diagonalmatrix mit den Elementen

$$P_{mm} = \cos\eta_m \left\{ \left| \sqrt{1 + 2\varrho_m \operatorname{tg}^2\eta_m - \varrho_m^2 \operatorname{tg}^2\eta_m} \right| - (1 - \varrho_m) \right\}$$
$$= \frac{\varrho_m}{\cos\eta_m} + O(\varrho_m^2),$$

und $\boldsymbol{U}_R'$ ist die einspaltige Matrix, deren Elemente die Amplituden der an der Eintrittsfläche ins Vakuum reflektierten Wellen sind (Zeilenindex $m$). Durch Elimination von $\boldsymbol{U}_R'$ aus den Gln. (25a) und (25b) erhält man zur Bestimmung von $\boldsymbol{C}'$ die Gleichung

$$(2\boldsymbol{G} + \boldsymbol{P})\,\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{C}' + \boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}' = (2\boldsymbol{G} + \boldsymbol{P})\,\mathbf{1}' = 2\boldsymbol{G}\mathbf{1}' \qquad (27a)$$

($P_{oo} = 0$!). Die Auflösung von Gl. (27a) nach $\boldsymbol{C}'$ ist

$$\boldsymbol{C}' = [\mathbf{1} + \boldsymbol{\Psi}^{-1}(2\boldsymbol{G} + \boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}]^{-1}\,\boldsymbol{\Psi}^{-1}\mathbf{1}'. \qquad (28a)$$

Auch in dieser Gleichung können wir wegen $\boldsymbol{A} \ll \boldsymbol{G}$ den ersten (reziproken) Faktor in eine Potenzreihe nach $\boldsymbol{A}$ entwickeln. Das ergibt

$$\boldsymbol{C}' = \sum_{\nu=0}^{\infty} [-\boldsymbol{\Psi}^{-1}(2\boldsymbol{G} + \boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}]^{\nu} \cdot \boldsymbol{\Psi}^{-1}\mathbf{1}'. \qquad (28b)$$

Setzen wir in Gl. (28b) den Ausdruck für $\boldsymbol{\Psi}^{-1}$ nach (24a) ein, so erhalten wir für $\boldsymbol{C}'$ eine Entwicklung in eine Potenzreihe nach $\boldsymbol{A}$, welche folgendermaßen beginnt:

$$\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{N}^2(\boldsymbol{\Psi}^{+}\boldsymbol{G} + \tfrac{1}{2}\boldsymbol{A}\,\boldsymbol{\Psi}^{+})\,\mathbf{1}' + \cdots \qquad (28c)$$

plus Glieder, die mindestens quadratisch in $\boldsymbol{A}$ oder $\boldsymbol{P}$ sind. Hieraus folgt für die im Kristall auftretenden Wellenamplituden die Darstellung

$$u_{mj} = \frac{(\cos\eta_o + \tfrac{1}{2}A_j)\,(\psi_{mj}/\psi_{oj})}{\sum_n (\cos\eta_n(1 - \varrho_n) + A_j)\,|\psi_{nj}/\psi_{oj}|^2} \qquad (30a)$$

Im Falle einer Entartung gilt natürlich das zu Gl. (31), S. 293 Gesagte. Auch in dieser Näherung noch ergeben sich die Amplituden $u_{oj}$ der unabgebeugten Wellen als reell, d.h. diese Partialwellen sind an der Eintrittsfläche sämtlich in Phase mit der primär einfallenden Welle. Die vom Wellenfeld $j$ mitgeführte mittlere Elektronenstromdichte (gemessen in einer Ebene parallel zur Eintrittsfläche) wird in dieser Näherung

$$J_j = \frac{e\,h\,k}{m} \cdot \left(\cos\eta_o + \frac{1}{2}A_j\right) \cdot u_{oj}^2. \qquad (32a)$$

Aus den Reihenentwicklungen (28b) und (24a) lassen sich die Darstellungen (30a) und (32a) in beliebig hoher Näherung fortsetzen. Unabhängig von Näherungen gilt, daß das Wellenfeld $j$ im Kristall überhaupt nicht auftritt, wenn $\psi_{oj}/\psi_{mj} = 0$ für irgendein $m \neq O$ ist.

Ebenso läßt sich für die Amplituden der (direkt vom Primärstrahl aus) an der Eintrittsfläche ins Vakuum reflektierten Wellen eine einfache Darstellung herleiten. Aus Gln. (25a) und (25b) folgt

$$\boldsymbol{U}'_R = -(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}' \tag{33a}$$

$$= -(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{N}^2\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^+\boldsymbol{G}\mathbf{1}' + O(\boldsymbol{A}^2). \tag{34a}$$

Die Amplitude der ins Vakuum reflektierten Welle zum Indextripel $m$ [Wellenvektor $\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_m - (2G_{mm} + P_{mm})\mathfrak{z}_0$] ist demnach

$$u_{Rm} = \frac{-\cos\eta_o}{2\cdot\cos\eta_m}\sum_j A_j N_j^2 \psi^*_{oj}\psi_{mj} \tag{35a}$$

bei Vernachlässigung erheblich kleinerer Glieder. Dieser Wert gilt entsprechend unserer Voraussetzung natürlich nur für die Strahlen bzw. Strahlanteile, zu denen die im Kristall rücklaufenden Wellenfelder keinen Beitrag liefern (z. B. bei sehr engen Strahlbündeln oder beim Kristallkeil, vgl. Erörterungen auf S. 288 unten). Die Stromdichte der ins Vakuum reflektierten Wellen ist also nur von der Größenordnung $A^2$.

Weiterhin lassen sich die über die Indizes aufsummierten Elektronenstromdichten (wieder gemittelt und in einer Ebene parallel zur Eintrittsfläche gemessen) in Matrixform fassen. Die primär einfallende Stromdichte ist

$$J_E = \frac{e\,h\,k}{m}\cdot\mathbf{1}'^+\boldsymbol{G}\,\mathbf{1}', \tag{36a}$$

die gesamte ins Vakuum reflektierte

$$\sum_m J_{Rm} = -\frac{e\,h\,k}{m}\cdot\boldsymbol{U}'^+_R(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})\,\boldsymbol{U}'_R \tag{37a}$$

und die gesamte Stromdichte der Wellenfelder im Kristall

$$\sum_j J_j = \frac{e\,h\,k}{m}\cdot\boldsymbol{C}'^+\boldsymbol{N}^{-2}\boldsymbol{C}'. \tag{38a}$$

Die Stromdichtebilanz

$$\boldsymbol{C}'^+\boldsymbol{N}^{-2}\boldsymbol{C}' - \mathbf{1}'^+\boldsymbol{G}\mathbf{1}' + \boldsymbol{U}'^+_R(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})\,\boldsymbol{U}'_R = 0 \tag{39a}$$

läßt sich dann in folgender Weise verifizieren: Aus Gl. (27a) folgt nach Multiplikation mit der Matrix $(2G+P)^{-1}$ von links eine Darstellung der Matrix $\mathbf{1}'$, die wir in Gl. (39a) einsetzen. $\boldsymbol{U}'_R$ substituieren wir nach Gl. (33a). Für die linke Seite von (39a) erhalten wir damit den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{C}'^+\{\boldsymbol{N}^{-2} - [\boldsymbol{\Psi}^+ + \boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^+(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}]\boldsymbol{G}[\boldsymbol{\Psi} + (2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}] + \\ + \boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^+(\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-2}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}\}\boldsymbol{C}'.\end{aligned}\right\} \tag{40a}$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (22a) läßt sich dieser nach kurzer Rechnung umformen in

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{C}'^{+}\{\tfrac{1}{2}[\boldsymbol{\Psi}^{+}+\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^{+}(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}]\boldsymbol{P}(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}+ \\ &\qquad+\tfrac{1}{2}\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^{+}(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{P}[\boldsymbol{\Psi}+(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}]\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A})\}\boldsymbol{C}' \\ &=\tfrac{1}{2}\cdot\{\boldsymbol{1}'^{+}\boldsymbol{P}(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}'+\boldsymbol{C}'^{+}\boldsymbol{A}\boldsymbol{\Psi}^{+}(2\boldsymbol{G}+\boldsymbol{P})^{-1}\boldsymbol{P}\boldsymbol{1}'\}. \end{aligned}\right\} \quad (41\,a)$$

Wegen $\boldsymbol{P}\boldsymbol{1}'=\boldsymbol{0}'$ verschwinden hier aber beide Glieder.

## Literatur

[1] Altenhein, H. J., u. K. Molière: Z. Physik **139**, 103 (1954). — [2] Borrmann, G.: Z. Physik **127**, 297 (1950). — [3] Borrmann, G., G. Hildebrandt u. H. Wagner: Z. Physik **142**, 406 (1955). — [4] Fues, E., u. E. H. Wagner: Z. Naturforsch. **6a**, 1 (1951). — [5] Laue, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen, Leipzig 1948. — [6] Laue, M. v.: Acta crystallogr. **6**, 217 (1953). — [7] Molière, K., u. H. Niehrs: Z. Physik **137**, 445 (1954); **140**, 581 (1955). — [8] Niehrs, H.: Z. Physik **140**, 106 (1955).

Dr. H. Niehrs, Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, und Dr. E. H. Wagner, Karlsruhe, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule, z. Z. University of Liverpool, Dept. of Theoret. Physics

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 300–311 (1955)

Aus dem National Physical Laboratory of India, New Dehli

# The performance of a quartz oscillator in liquids
## Part I

By

S. Parthasarathy and V. Narasimhan

With 3 figures in the text

*(Eingegangen am 12. September 1955)*

Experiments are described to measure the ultrasonic output from a quartz transducer by a calorimetric method. The electrical input power has also been estimated. The efficiency of conversion is examined in the light of available physical data for several liquids.

## 1. Introduction

Quartz crystals have been extensively used for the production of ultrasonic waves and several interesting properties of the liquid state of matter have been studied through them. A good deal of work has been done in determining the ultrasonic velocities and absorption coefficients in liquids[1]. It has been found that the classical values of absorption coefficients predicted by the theory of Stokes and Kirchhoff are not obtained in most of the liquids and quite a few theories have been put forward to account for this anomalous absorption in liquids[2].

It has been known that the oscillations of a piezoelectric quartz crystal in a liquid generate heat in it[3]. Parthasarathy and his coworkers[4] have shown that while a quartz crystal oscillates in a fluid the amount of heat produced bears a constant ratio to the intensity of sound and the heat so produced is made up of two parts, one due to the ultrasonic absorption in the liquid and the other due to the heating up of the quartz crystal due to the passage of a high frequency electrical current through the quartz crystal. Experiments have been performed to isolate the two kinds of heating and it has been shown that the ratio of the intensity of sound at the source to the quantity of heat generated

---

[1] Biquard, P.: Thesis Paris 1935. — Markham, J. J., R. T. Beyer and R. B. Lindsay: Rev. Mod. Phys. **23**, 353 (1951).

[2] Herzfeld, K. F.: J. Acous. Soc. Amer. **13**, 33 (1941). — Kneser, H. O.: Phys. Z. **39**, 800 (1938). — Tisza, L.: Phys. Rev. **61**, 531 (1942).

[3] Dognan, A. and E., and H. Biancani: Ultrasons et Biologie. Paris: Gauthicro Villas 1937.

[4] Parthasarathy, S., S. S. Chari and D. Srinivasan: J. Acous. Soc. Amer. **25**, 325 (1953).

per second per sq. cm. of the crystal is constant and numerically equal to the familiar mechanical equivalent of heat $J$.

VIGOUREUX[5] has shown that the amplitude of oscillation of a quartz crystal vibrating in a liquid is directly proportional to the voltage applied to the crystal surface. It follows that the intensity of the ultrasound radiation emitted by a crystal should be proportional to the square of the amplitude and hence to the square of the applied voltage.

Attempts to estimate the electrical input power into a quartz crystal oscillating in liquids and the ultrasonic output and to correlate the power with the physical properties of the media have been meagre.

BECKER[6] describes a method by which the actual power delivered to a quartz crystal can be estimated.

The work of EPSTEIN, ANDERSON and HARDEN[7] on the dielectric beakdown of quartz crystals reveals that as much as 43 watts/sq. cm. of crystal can be obtained before the breakdown occurs. By sustituting a heating element and measuring the electrical power by a watt-meter they were able to estimate that about 65 % of the electrical power input was converted into heat which was the total heat and therefore not the heat produced by ultrasonic absorption only. This difference in the output and input was attributed to the mismatching in the electrical circuit.

Since quartz crystals as transducers convert electrical energy to ultrasonic energy it will be of interest to study how the nature of the liquid affects the conversion of energy from electrical to ultrasonic. If it were possible to measure exactly the heating due to ultrasonic absorption and that due to dielectric heating we could estimate the efficiency of a quartz crystal as a transducer for total and ultrasonic conversion and then compare the efficiencies in several media.

This paper deals with some experiments designed to compute the input electrical energy fed into a crystal immersed in different liquids of varying sound absorption into total and ultrasonic efficiencies.

## 2. Experiment

The object of the experiments was to determine in absolute terms the amount of the electric power fed into a quartz crystal and also to determine how much of this power was converted into ultrasonic power. Since the output is made up of heating due to ultrasonic absorption and due to heating of the dielectric the total output was measured by the calorimetric method and from this total output the heating due to dielectric

[5] VIGOUREUX, P.: Ultrasonics, p. 9.

[6] BECKER, H. E. R.: Ann. Phys. **25**, 359 (1936).

[7] EPSTEIN, L. F., W. M. A. ANDERSON and L. R. HARDEN: J. Acous. Soc. Amer. **19**, 248 (1947).

was estimated by a substitution experiment. From these two sets of observation one can find the true ultrasound output from the crystal. Hence the experiments were subdivided into two parts (a) the electrical experiment and (b) the thermal or calorimetric experiments.

### *a) The Electrical Experiment*

The R. F. power consumed by a transducer is obtained by the measurement of the current through it, the voltage across it and the phase relationship between the two when it oscillates. The main difficulty is in the estimation of the phase difference since the equivalent network of an oscillating quartz crystal at resonance is represented by a resistance (modified by the action of the fluid column in contact with it) shunted by a capacity (Fig. 1). To neutralise the capacity $K_1$ a low loss variable inductance was connected in parallel with the crystal. Since the input capacitance of the vacuum tube voltmeter across the crystal was also acting in parallel with the crystal this inductance when properly adjusted presents to the signal generator an infinite impedance in parallel to the equivalent resistance of the crystal. Under these conditions the current through the crystal is in phase with the voltage across it. This was checked by connecting a non-reactive resistance in series with the crystal assembly and applying the potentials developed across the crystal and the resistance to the opposite plates of a cathode ray oscillograph. The resulting pattern which is an ellipse when the capacity of the crystal is not fully balanced out, turns to be a straight line when the capacity is tuned off. This balancing done at the frequency equal to the crystal frequency puts the voltage and current through the crystal in phase with each other and hence the power fed into the crystal is the product of the voltage and current only.

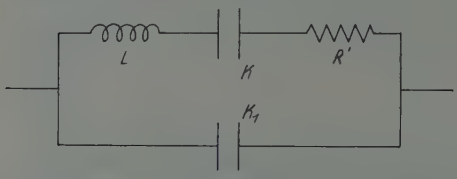


Fig.1. Equivalent electrical circuit of the Quartz oscillator

The voltage across the crystal was measured with a vacuum tube voltmeter calibrated against standards available here. The current through the crystal was estimated using a vacuum thermojunction in conjunction with a shunted galvanometer. Two ranges of the shunt were used one for values of currents upto 10 milliamperes and the other for ranges between 10 milliamperes and 45 milliamperes. All connections were made with coaxial leads.

The block diagram of the experimental set up is given in (Fig. 2). The signal from the signal generator was amplified and fed into the

matching networks and then to the crystal through the thermojunction close to the crystal. The signal generator was of good frequency stability; the frequency corresponded to the crystal's fundamental frequency; this was checked using a DEBYE-SEARS diffraction pattern with the crystal immersed in the experimental liquid contained in a plane parallelwalled glass trough.

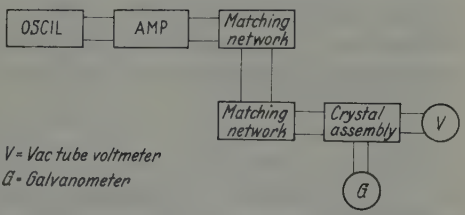


Fig. 2. Schematic block diagram for measurements in liquids

By adjusting the inductance across the crystal and watching the diffraction pattern, the galvanometer deflection, the voltmeter reading and the pattern on the screen of the cathode ray tube it was found that corresponding to the position when the oscillograph pattern turned into a straight line, the galvanometer deflection was a minimum, the voltmeter reading a maximum and the diffraction pattern contained the maximum number of orders possible for the voltage on the crystal. The voltage and current were noted.

### *b) The Thermal Experiment*

For the purpose of measuring the output of energy from the crystal maintained under conditions enumerated before the calorimetric method was used. The calorimeter was made of pyrex glass. The crystal in its holder, mounted on paxolene disc was immersed in the liquid in the calorimeter the disc forming a tightfitting lid to the calorimeter. The rise in temperature was measured with a thermometer, the readings being taken with a cathetometer accurate to 0·025° C.

When the electrical adjustment had been made with the crystal in its holder and immersed in the glass trough to view the diffraction pattern, it was transferred to the liquid in the calorimeter and the calorimeter placed in a specially made double-walled wooden enclosure lagged with glasswool to prevent radiation. The crystal was maintained in oscillation in the liquid for ten minutes and the rise in temperature measured, keeping the liquid well-stirred during that time.

A cooling correction was made to allow for the quantity of heat lost by radiation and from the known values of the water equivalent of the calorimetric system one can easily estimate the total thermal output per second from the quartz transducer.

For the estimation of the rise in temperature of the liquid due to the heating up of quartz by the passage of *RF* current through it a second experiment was performed by substituting for quartz a piece of glass

of identical dimensions, plated area and dielectric constant as quartz and applying the same voltage to its surfaces as in the experiment with quartz. The experiment was carried out with the same mass of liquid in the calorimeter and the rise in temperature for the same time of ten minutes was noted. From these two sets of observations the rise in temperature due to ultrasonic absorption and to dielectric heating can be found and hence the ultrasonic output can be determined.

### *c) Sources of Error and their Elimination*

The experiment is subjected to some sources of error principally in the measurement of the electrical energy input. They are the loss of energy due to radiation of electromagnetic energy and that due to conduction in the dielectric of the coaxial connectors.

The former loss can be estimated by assuming that the whole signal generator and the rest of the circuit was acting as a doublet and finding the field strength at a known distance from it and hence calculating the energy lost as radiation. For this purpose a field intensity meter was improvised using a radio receiver and a vacuum tube voltmeter. The vacuum tube voltmeter was connected across the output terminals of the second I. F. stage of the radio receiver. A half meter antenna was fixed to the receiver and the reading of the VTVM was taken for each liquid in the calorimeter keeping all controls in the same position. This was done in the three frequency ranges viz. 4·916, 8·7 and 14·7 Mc./sec. The readings of this improvised field intensity meter were compared with a regular meter available in the receiving centre of the All India Radio. From the known values of the field strength one can estimate the energy lost by radiation using the poynting vector method. It was found that the amount of energy lost by radiation worked out to be of the order of a few milliwatts in all the regions and hence negligible. Also it was found that this loss did not depend on the nature of the experimental liquid in the calorimeter.

To estimate the conduction and other losses the $Q$ of the circuit was measured at several frequencies. It was found that the value of the $Q$ of the circuit was in the range between 15 to 19 the lowest value obtaining in the highest frequency range; which meant that the percentage of electrical energy lost was about one in all the frequency ranges.

The liquids used in these experiments were extra-pure reagents from Merck or BDH and distilled before use. The oils and glycerine were obtained locally but the highest grade quality were selected but they were not distilled before use.

### 3. Results and Discussion

VIGOUREUX[8] has shown that in the case of a piezoelectric quartz crystal oscillating in a liquid, the amplitude of oscillation of quartz $\xi_1$ in the liquid is

$$\xi_1 = \frac{2 \cdot c_{11} \cdot d \cdot V}{\pi c_1 \cdot \varrho_2 c_2} \tag{1}$$

where $c_{11}$ is the elastic modulus governing the thickness vibration of the x-cut quartz plate, $V$ the applied voltage, $C_1$ the velocity of sound in quartz in the x direction, $\varrho_2$ the density of liquid and $c_2$ the velocity of ultrasound in it and $d$ a constant that determines the strain per volt.

It can be shown that in the case of longitudinal waves in a liquid the intensity corresponding to a maximum amplitude $\xi$ at a frequency $\nu$ is

$$I = \tfrac{1}{2} \varrho_2 c_2 \cdot 4\pi^2 \nu^2 \cdot \xi^2$$

where $\varrho_2$ and $c_2$ stand for the density and sound velocity in the liquid. According to the law of continuity across the boundary of separation of two media the particle velocity and acoustic pressure must be the same on either side of the boundary which means that the amplitudes of oscillation of quartz $\xi_1$ and liquid $\xi_2$ must be related by

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = \frac{2 \varrho_1 c_1}{\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2} \tag{2}$$

($\varrho$, being the density of quartz) whence it follows that the intensity of sound $I_2$ from a given crystal oscillating in a given liquid is given by

$$I_2 = \frac{32 \nu^2 \cdot \varrho_1^2 \cdot c_{11} \cdot d^2 \cdot V^2}{\varrho_2 c_2 (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)^2} \tag{3}$$

showing that the intensity is proportional to the square of the applied voltage. Since $\varrho_2 c_2$ of the liquid is much smaller than $\varrho_1 c_1$ the squared term in the denominator can be treated as a constant, and the intensity is also inversely proportional to the $\varrho_2 c_2$ of the liquid in which the crystal vibrates.

The crystal used in this experiment had a fundamental frequency of 4·916 Mc./sec. and was gold-plated on both surfaces having a margin at the ends to prevent sparking due to the *RF* voltage. The plated area on each surface of the crystal was 5·76 sq. cm.

The physical properties of all the liquids studied are given in Table 1. They include values of specific heats, viscosities, values of $\varrho_2 c_2$, the ratio of specific heats $\gamma$, and values of absorption coefficients $\alpha/\nu^2$.

---

[8] VIGOUREUX, P.: Ultrasonics, p. 9.

Table 1. *Physical Properties of Liquids*

| Liquid | Specific heat | Viscosity CGS units | $\varrho_2 c_2$ CGS units | Ratio of sp. ht. $\gamma$ | Absorption coefficient obs. $\times 10^{17}$ CGS units |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Carbon disulphide . . | 0·235 | 0·00376 | 146 | 1·56 | 7700 |
| 2. Chloroform . . . . | 0·234 | 0·00568 | 149 | 1·49 | 400 B |
| 3. Carbon tetrachloride | 0·201 | 0·00958 | 150 | 1·45 | 586 |
| 4. Benzene . . . . . | 0·41 | 0·00642 | 116 | 1·447 | 808 |
| 5. Acetone . . . . . | 0·541 | 0·00331 | 94 | 1·416 | 37 |
| 6. Toluene . . . . . | 0·412 | 0·00583 | 115 | 1·35 | 123 |
| 7. Xylene m . . . . . | 0·400 | 0·00600 | 116 | 1·32 | 89 |
| 8. Methyl ethyl ketone . | 0·549 | 0·00407 | 97·2 | 1·325 | 33 |
| 9. Methyl alcohol . . . | 0·600 | 0·00611 | 88·9 | 1·214 | 30 |
| 10. Ethyl alcohol . . . | 0·593 | 0·01211 | 93 | 1·204 | 54 |
| 11. Propyl alcohol n . . | 0·586 | 0·0223 | 98·3 | 1·17 | 75 P & G |
| 12. Butyl alcohol n . . . | 0·566 | 0·0280 | 103 | 1·18 | 194 |
| 13. Ethylene glycol . . . | 0·571 | 0·0218 | 180 | 1·13 | 269 |
| 14. Cyclohexanone . . . | 0·433 | | 138 | 1·335 | 60 |
| 15. Glycerine . . . . . | 0·58 | 8·5 | 242 | | 2500 M |
| 16. Olive oil . . . . . | 0·47 | 0·989 | 125 | | 1250 H |
| 17. Castor oil . . . . . | 0·434 | 7·0 | | | 8400 H |
| 18. Ethyl butyrate . . . | 0·459 | | 103 | 1·287 | 280 |
| 19. Chlorobenzene . . . | 0·309 | | 143 | 1·366 | 99 |
| 20. Hexane . . . . . | 0·6 | 0·0032 | 70·8 | 1·297 | 77 P & G |

B: BIQUARD, P.; H: HUNTER, J. L.; M: MOEN, C. J.; P & J: PELLAM and GALT.

Table 2. *Thermal Measurements. Frequency: 4·916 Mc./sec. (Fundamental)*
Water equivalent of Calorimeter, Stirrer, Crystal and Holder 12·31 gm.

| Liquid | Temp. °C | Mass of Liq. gm. | Total W.E. gm. | Voltage across crystal | Rise in Temp. in 10 min. °C | | | Thermal power output. Watts | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Total | Dielec. | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. Carbon disulphide . . | 27 | 155·7 | 48·97 | 168 | 3·300 | 0·0 | 3·300 | 1·089 | 1·089 |
| 2. Chloroform . . . . . | 27 | 123·9 | 37·28 | 94 | 1·575 | 0·0 | 1·575 | 0·511 | 0·511 |
| 3. Carbon tetrachloride. | 27 | 188·5 | 50·19 | 173 | 4·000 | 0·125 | 3·875 | 1·406 | 1·361 |
| 4. Benzene . . . . . | 27 | 107·0 | 56·17 | 155 | 3·175 | 0·125 | 3·050 | 1·248 | 1·199 |
| 5. Acetone . . . . . | 27 | 99·35 | 66·05 | 158 | 4·100 | 0·550 | 3·550 | 1·894 | 1·626 |
| 6. Toluene . . . . . | 27 | 105·15 | 55·62 | 171 | 3·350 | 0·450 | 2·990 | 1·302 | 1·210 |
| 7. Xylene . . . . . | 27 | 105·5 | 54·50 | 158 | 3·575 | 0·0 | 3·575 | 1·364 | 1·364 |
| 8. Methyl ethyl ketone | 27 | 65·9 | 44·48 | 94·5 | 1·875 | 0·0 | 1·875 | 0·579 | 0·579 |
| 9. Methyl alcohol . . . | 28 | 93·15 | 68·19 | 160 | 6·100 | 1·075 | 5·015 | 3·630 | 2·393 |
| 10. Ethyl alcohol. . . . | 28 | 99·3 | 71·0 | 158 | 4·400 | 1·075 | 3·325 | 2·190 | 1·652 |
| 11. Propyl alcohol (n) . . | 27 | 103·5 | 72·8 | 165 | 4·650 | 1·125 | 3·525 | 2·405 | 1·796 |
| 12. Butyl alcohol (n) . . | 28 | 102·6 | 70·34 | 165 | 3·800 | 0·725 | 3·075 | 1·822 | 1·514 |
| 13. Ethylene glycol . . | 27 | 137·15 | 90·6 | 171 | 2·300 | 0·975 | 1·325 | 1·819 | 0·840 |
| 14. Cyclohexanone . . . | 27 | 116·6 | 62·77 | 163 | 3·150 | 0·0 | 3·150 | 1·386 | 1·386 |
| 15. Glycerine . . . . . | 27 | 159·85 | 104·8 | 173 | 2·775 | 1·375 | 1·400 | 2·035 | 1·026 |
| 16. Olive oil . . . . . | 27 | 110·0 | 64·47 | 170 | 2·850 | 0·400 | 2·450 | 1·286 | 1·106 |
| 17. Castor oil . . . . . | 28 | 121·35 | 64·97 | 170 | 3·000 | 1·000 | 2·000 | 1·365 | 0·909 |
| 18. Hexane . . . . . | 28 | 76·35 | 58·11 | 170 | 4·600 | 0·100 | 4·500 | 1·871 | 1·830 |
| 19. Chlorobenzene . . . | 27 | 128·8 | 51·9 | 162 | 3·700 | 0·100 | 3·600 | 1·343 | 1·308 |
| 20. Ethyl butyrate . . . | 27 | 99·45 | 57·96 | 172 | 4·200 | 0·055 | 4·145 | 1·704 | 1·681 |

The results of the experiments, which consisted of two parts are given in Tables 2 (thermal) and 3 (electrical). The mean temperature of the day is reckoned as the temperature of observation. In Table 2 the rise in temperature of the liquid due to total heating (heating where quartz oscillates in the liquid — dielectric heating plus ultrasound heating)

Table 3. *Electrical Measurements. Frequency: 4·916 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Voltage across crystal | Current through crystal m.a. | Electrical power input. Watts |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Carbon disulphide | 168 | 10·20 | 1·71 |
| 2. Chloroform | 94 | 7·88 | 0·74 |
| 3. Carbon tetrachloride | 173 | 11·80 | 2·04 |
| 4. Benzene | 155 | 11·80 | 1·82 |
| 5. Acetone | 158 | 16·00 | 2·53 |
| 6. Toluene | 171 | 11·00 | 1·87 |
| 7. Xylene | 158 | 12·50 | 1·94 |
| 8. Methyl ethyl ketone | 94·5 | 9·25 | 0·87 |
| 9. Methyl alcohol | 160 | 26·00 | 4·16 |
| 10. Ethyl alcohol | 158 | 17·7 | 2·80 |
| 11. Propyl alcohol (n) | 165 | 18·70 | 3·09 |
| 12. Butyl alcohol | 165 | 15·50 | 2·56 |
| 13. Ethylene glycol | 171 | 17·00 | 2·91 |
| 14. Cyclohexanone | 163 | 12·0 | 1·96 |
| 15. Glycerine | 173 | 19·3 | 3·33 |
| 16. Olive oil | 170 | 11·22 | 1·89 |
| 17. Castor oil | 170 | 12·60 | 2·14 |
| 18. Hexane | 170 | 16·00 | 2·72 |
| 19. Chlorobenzene | 162 | 12·50 | 2·03 |
| 20. Ethyl butyrate | 172 | 14·5 | 2·49 |

dielectric heating (where glass is substituted for quartz under identical conditions) and the ultrasonic heating (the difference between the former two) are given in columns 6, 7 and 8. The thermal power output is given in columns 9 and 10.

A cursory inspection of columns 5 and 9 shows that while for different voltages across the crystal the output is different, even for the same voltage on the crystal the output is not the same. For example, in acetone, xylene and ethyl alcohol the voltage on the crystal is 158. The total output is 1·894, 1·364 and 2·19 watts respectively. Similarly in propyl alcohol and butyl alcohol while the voltage on the crystal is 165 the total output is 2·405 and 1·822. The same is the case in olive oil, castor oil and hexane when the voltage on the crystal is 170 and the output is respectively 1·286, 1·365, 1·871 watts. Equation (3) indicates that the mechanism of transfer of energy from quartz to liquid is through the specific acoustic impedance of the media and we have seen that the intensity of the sound wave is proportional directly to the square of the

voltage on the crystal and inversely to the product of the specific acoustic impedance $\varrho_2 c_2$ of the liquid and to the square of the sum of the acoustic impedance of the liquid and quartz. Now it is well known that specific acoustic impedance of solids are several hundred times greater than those of the liquids because of their higher density as well as the higher velocity of propagation of ultrasound in these liquids. Since the values of the $\varrho_2 c_2$ of liquids considered are much smaller than that of quartz ($145 \times 10^4$) we may treat the squared term in the denominator of equation (3) as nearly a constant for our purposes of comparison. It then follows that the product of the output power and the specific acoustic impedance of the liquid should remain constant for the same applied voltage.

In acetone, xylene and ethyl alcohol the product of $\varrho_2 c_2$ and the total thermal output were calculated to be 178, 158 and 207 respectively. Even though the voltage on the crystal remains the same, the product of $\varrho_2 c_2$ and the total output differ from each other between 12 and $17^1/_2$ per cent. Similarly in the case of n-propyl alcohol, n-butyl alcohol and chlorobenzene while the applied voltage remains nearly 165 the product of $\varrho_2 c_2$ and total thermal output work out to be 236, 188 and 192. The differences are about 25% with chlorobenzene taken as the mean. The crystal voltage again remained the same at 171 V in olive oil, hexane and toluene. The values of total thermal output work out as 161, 133, 150. The departure from hexane, treated as mean, comes out as about 11%.

The equation (3) contemplates only the transfer of energy between the vibrating quartz and the surrounding liquid and makes no allowance whatever for the energy that is transferred to the liquid through other channels viz. dielectric heating of quartz and dielectric conduction taking place in the liquid between the electrodes holding the quartz crystal.

An analysis of the results obtained for the product $\varrho_2 c_2$ and thermal power output due to ultrasonic (from column 10) leads to the following picture. In acetone, xylene and ethyl alcohol the products are 153, 158 and 154. In n-propyl, alcohol, n-butyl alcohol and chlorobenzene, they are 177, 156 and 187. In olive oil, n-hexane and toluene the values are 138, 130 and 139. The agreement between the values themselves seems to be fair.

The main aim of the experiment is to determine the ultrasonic efficiency of a quartz crystal as well as its total efficiency as a converter of electrical energy to total energy. We shall now pass to Table 3. The voltage across and the current through the crystal are given respectively in columns (2) and (3). The current passing through the crystal is different in different liquids even if the voltage on the crystal remained the same. For example in acetone, xylene and ethyl alcohol the currents

are 16, 12·5 and 17·7 m.a. This is as it should be, since the impedance offered to the passage of the current through the crystal due to the action of different liquids should be different.

The power delivered into the crystal is given in column (4) which is the product of the voltage and current when the phase difference is zero. It is seen that the power input varies from 4·16 watts in methyl alcohol, to 1·71 watts in carbon disulphide even though the voltage remained nearly the same at 165 V.

Table 4 gives the summary of the results. The thermal output is expressed in two parts, the total and the ultrasonic.

The efficiency is the ratio of the power output to the power input. Since an oscillating quartz crystal produces ultrasound as well as gets heated up due to passage of current, its efficiency as a mere converter of electrical energy to total thermal energy as measured in a calorimetric experiment should be equal or more than its efficiency as a converter of electrical energy to ultrasonic energy. This is shown in columns (6) and (7).

It is seen that the total efficiency as defined above is maximum in methyl alcohol and minimum in ethylene glycol, carbon disulphide and castor oil. The values are 87·2% for the former and 62·0, 63·5 and 64·2 per cent for the latter three.

Table 4. *Efficiency of Quarts. Frequency 4·916 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Temp. °C | Elec. power watts | Thermal power Watts | | Efficiency % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. Carbon disulphide . | 27 | 1·71 | 1·089 | 1·089 | 63·5 | 63·5 |
| 2. Chloroform . . . . | 27 | 0·74 | 0·511 | 0·511 | 69·0 | 69·0 |
| 3. Carbon tetrachloride | 27 | 2·04 | 1·406 | 1·361 | 69·0 | 66·7 |
| 4. Benzene . . . . . | 27 | 1·82 | 1·248 | 1·199 | 69·0 | 65·8 |
| 5. Acetone . . . . . | 27 | 2·53 | 1·894 | 1·626 | 75·0 | 64·9 |
| 6. Toluene . . . . . | 27 | 1·87 | 1·302 | 1·210 | 70·1 | 60·4 |
| 7. Xylene . . . . . | 27 | 1·94 | 1·364 | 1·364 | 69·1 | 69·1 |
| 8. Methyl ethyl ketone . | 27 | 0·87 | 0·579 | 0·579 | 66·2 | 66·2 |
| 9. Methyl alcohol . . . | 28 | 4·16 | 3·63 | 2·393 | 87·2 | 71·9 |
| 10. Ethyl alcohol . . . | 28 | 2·80 | 2·19 | 1·652 | 78·0 | 58·3 |
| 11. Propyl alcohol (n) . . | 27 | 3·09 | 2·405 | 1·796 | 77·9 | 59·1 |
| 12. Butyl alcohol (n) . . | 28 | 2·56 | 1·822 | 1·514 | 73·1 | 59·5 |
| 13. Ethylene glycol . . . | 27 | 2·91 | 1·819 | 0·840 | 62·0 | 36·1 |
| 14. Cyclohexanone . . . | 27 | 1·96 | 1·386 | 1·386 | 71·1 | 71·0 |
| 15. Glycerine . . . . . | 27 | 3·33 | 2·035 | 1·026 | 61·2 | 30·8 |
| 16. Olive oil . . . . . | 27 | 1·89 | 1·286 | 1·106 | 68·0 | 58·5 |
| 17. Castor oil . . . . . | 28 | 2·14 | 1·365 | 0·909 | 64·2 | 42·5 |
| 18. Hexane . . . . . | 28 | 2·72 | 1·871 | 1·83 | 70·4 | 67·8 |
| 19. Chlorobenzene . . . | 27 | 2·03 | 1·343 | 1·308 | 66·5 | 65·0 |
| 20. Ethyl butyrate . . . | 27 | 2·49 | 1·704 | 1·681 | 68·4 | 67·5 |

When the efficiencies are plotted against known physical properties of those liquids arranged in an increasing order one gets very striking curves when the efficiencies are plotted against the observed ultrasonic absorption coefficients. The curve obtained for the crystal oscillating at 4·916 Mc./sec. is shown in fig. 3. Curve $A$ is the total efficiency and curve $B$ the ultrasonic efficiency. In this plot viscous oils have been omitted, because of their high damping of the quartz.

The curves $A$ and $B$ appear to be the mirror images of each other. The inference that can be drawn is that the efficiency of a quartz crystal at a given frequency is dependent on the liquid in which it oscillates and

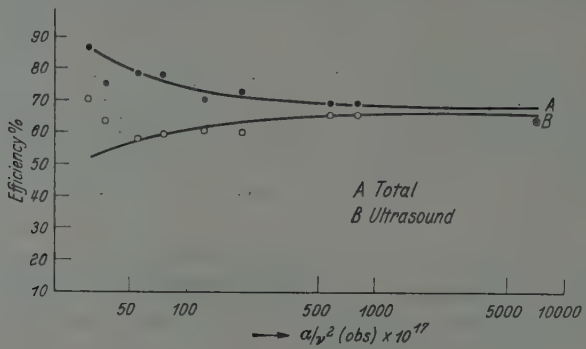



Fig. 3. Efficiency (total and ultrasound) at Frequency 4·916 Mc./sec.

greater total efficiency is possible in a liquid for which the sound absorption coefficient is the least. Similarly when the ultrasonic efficiency is considered, in liquids of low absorption, the ultrasonic efficiency is small and in those of high absorption the efficiency attains a maximum value. It is seen from the graph that the maximum value is attained for a liquid of absorption coefficient $100 \times 10^{-17}$ c.g.s. units and thereafter whatever be the absorption, the efficiency remains constant whether of total or of sound. In other words, the curve is exponential in the region where $\alpha/\nu^2$ is between $30-100 \times 10^{-17}$ c.g.s. units, the curve is horizontal i.e. efficiency is the same for higher value of $\alpha/\nu^2$.

Likewise the curve for ultrasonic efficiency is exponential in the region of absorption below 100 and constant above that value.

The region between the two curves represents the amount of dielectric heating that comes out of the crystal. It is seen as a general rule, obeyed by most liquids, that less dielectric heating takes place in liquids of higher sound absorption.

There are a few liquids like carbon disulphide, chloroform, xylene, cyclohexanone in which the dielectric heating is nil, and the value of the efficiency lies nearly between 71 % and 65 %. The average of the total and ultrasonic efficiencies also works out for these liquids to be nearly 68 %.

## 4. Conclusion

One might conclude, while a piezoelectric crystal oscillates in its fundamental frequency in several organic liquids of varying sound absorption coefficients the percentage of electrical energy converted into total thermal energy is different for different liquids. Maximum total conversion takes place in liquids of low absorption and the conversion efficiency decreases as the sound absorption increases. The ultrasonic efficiency is lowest in low sound absorbing liquids and highest in those with high sound absorption. There is an optimum absorption coefficient at $100 \times 10^{-17}$ c.g.s. units above which the efficiency, either total or ultrasonic, is constant.

Dr. S. Parthasarathy, New Delhi/India,
National Physical Laboratory of India

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 312—330 (1955)

Aus der Spektralanalytischen Abteilung
des Mineralogischen Instituts der Universität Göttingen

# Eine quantitative Untersuchung der LENARDschen Hohlflammen

Von

A. EBERHAGEN

Mit 5 Figuren im Text, in 23 Einzeldarstellungen

*(Eingegangen am 17. Juli 1955)*

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts stellte bereits LENARD [*9*], [*27*] im elektrischen Lichtbogen bei Untersuchungen der optischen Feinstruktur von Spektrallinien des Natriums fest, daß diese Linien ihr Intensitätsmaximum nicht in der Bogenachse besaßen, sondern rotationssymmetrisch in einem von der jeweiligen Spektrallinie selbst abhängigen Abstand davon, während aus dem Zentrum „keine" Intensität emittiert wird (vgl. dazu auch Fig. 1). Diese Entdeckung der „LENARDschen Hohlflammen", die zu einer Temperaturklassifikation der Spektrallinien geeignet schien [*16*], wurde von LENARD dahin präzisiert, daß die Linien der Hauptserie im äußersten Mantel des Lichtbogens emittiert werden und daß die der 1. oder 2. Nebenserie mit abnehmendem Abstand von der Bogenachse folgen; jedoch fehlte selbst bei letzterer im Bogenkern noch jegliche Emission. Von anderer Seite sind diese Untersuchungen wiederholt worden, allerdings mit unterschiedlichem Erfolg. So dehnte KRAMSZTYK [*8*] die Beobachtung auf alle Alkali- und Erdalkalimetalle, Silber, Kupfer, Zink, Aluminium aus und fand stets das Auftreten von Emissionsschichten in der von LENARD beobachteten Reihenfolge. Dagegen bestritten OLDENBERG [*19*] und BERTHOLD [*1*] diese Reihenfolge, OELLERS [*18*] auf Grund seiner Beobachtungen sogar überhaupt jegliches Auftreten von Hohlflammen. Über diesen Befund konnte jedoch BERTHOLD [*1*] Klarheit verschaffen, dem eindrucksvoll der Nachweis dafür gelang, daß das Auftreten oder Verschwinden der LENARDschen Hohlflammen an die Stärke der Metalldampfkonzentration im Bogen geknüpft ist: Die Linienschichtung verschwindet, sobald die Konzentration ein gewisses Maß überschreitet, indem sich der zuvor dunklere innere Bereich mehr und mehr aufhellt. Bei BERTHOLD [*1*] findet sich auch in der Bemerkung, daß die Hohlflammen mit der elektrischen Leitfähigkeit Zusammenhang haben sollten, einer der wenigen Erklärungsversuche für das Auftreten der LENARDschen Hohlflammen in der Literatur bis etwa 1930. Noch 1929 muß SEELIGER [*27*] in seiner Übersicht

feststellen, daß eine befriedigende Aufklärung dieses Phänomens nicht geglückt sei. Schuld daran dürften vielleicht auch die Folgerungen sein, die LENARD selbst aus seinen Versuchen gezogen hat [*10*]. Während er von vornherein von der These ausgeht, daß die „elektrische Strömung" nicht für das Zustandekommen der Hohlflammen verantwortlich zu machen sei, glaubt er auf Grund erweiterter Beobachtungen folgern zu müssen:

a) In der Mantelzone, wo „nur" die Hauptserien auftreten, befinden sich keine Ionen des Metalles; also, so schließt LENARD, gibt die Hauptserie die verschiedenen Schwingungszustände des neutralen Atoms wieder.

b) In dem Bereich der Nebenserien findet der eigentliche Stromtransport statt, und zwar ist der Zustand der Atome in diesem Bereich der eines positiv geladenen Ions. Das Auftreten *verschiedener* Nebenserien ist nach LENARD auf die verschieden große positive Ladung der Atome zurückzuführen, so daß, im Beispiel des Natriums, die

1. Nebenserie von $Na^{+}$,
2. Nebenserie von $Na^{++}$ usw. emittiert wird.

Diese für die damalige Zeit, als um Begriffe wie Anregungsenergie und selbst Ionisation noch gerungen wurde, bestechende Erklärung erwies sich jedoch nicht als bis ins letzte befriedigend. Auch die Arbeiten von MOORE [*17*] und CHRISLER [*2*], die zeigten, daß das Auftreten der Metallinien im elektrischen Lichtbogen mit zunehmender Stromstärke im wesentlichen durch die Anregungsenergien der Spektrallinien bestimmt ist, führten nicht auf den richtigen Weg. Erst MANNKOPFF begründete auf Grund seiner Untersuchungen [*13*] unsere heutige Auffassung, die er bereits in [*12*] vorbereitet hatte. Er beobachtete die einzelnen Abklingungsphasen eines unterbrochenen Lichtbogens stroboskopisch und konnte einmal die thermische Anregung von der durch Elektronenstoß trennen und zum anderen feststellen, daß sich im Laufe von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec nach Abschalten des Stromes die Kathodenverstärkung der Linien zur Anode hin stetig auflöst. Im Verein mit auftretenden Selbstumkehrerscheinungen läßt sich so zeigen:

a) Der Intensitätsanstieg der Spektrallinien vor der Kathode beruht auf einer erhöhten Dichte der Elemente (und nicht auf einer erhöhten Anregung) vor der Kathode, die durch die Wanderung der positiven Ionen im elektrischen Felde hervorgerufen wird (vgl. dazu LENARDs Deutung!). Dieser Bewegung wirkt die Diffusion besonders der neutralen Atome entgegen und beide stehen im stationären Bogen miteinander im Gleichgewicht.

b) Das Verhältnis der Intensität vor der Kathode zu der im Bogen ist in erster Näherung durch die Ionisierungsspannung gegeben.

MANNKOPFF selbst hat seine Untersuchungen besonders hinsichtlich des letzten Punktes fortgesetzt und gezeigt, daß die Linienverstärkung

ganz streng der Saha-Gleichung [24] für die Temperaturionisation folgt. Anomalien, die im experimentell gefundenen Diagramm

*Ionisationsenergie—Linienverstärkung*

auftreten, erklären sich nicht, wie ursprünglich angenommen [13], durch Anreicherung metastabiler Zustände, sondern durch die auch in die Saha-Gleichung eingehenden Zustandssummen des neutralen Atoms und des Ions [16]. Hierin ist aber bereits die Voraussetzung enthalten, daß die Temperatur im elektrischen Bogen hoch genug ist, um eine hinreichende thermische Ionisation zu erklären. Tatsächlich lagen Messungen von Ornstein [20], [21] und v. Engel und Steenbeck [4] vor, die für den freibrennenden Lichtbogen Temperaturen von 5000 bis 8000° K fanden. Eine Ergänzung fanden diese Werte vor allem durch die Messungen von Hörmann [6], der gleichzeitig die Ionisierungsspannung der Luft eingrenzen konnte. Somit konnte man mit Recht den durch die Temperaturionisation in Lichtbögen bei 1 Atm gelieferten Elektronen den gesamten Stromtransport zuschreiben.

Qualitativ können wir nach alledem das Zustandekommen der Lenardschen Hohlflammen folgendermaßen beschreiben (siehe besonders auch [15]): Die in den elektrischen Lichtbogen gebrachte Substanz nimmt durch Temperaturionisation einerseits am Stromtransport (den die Elektronen bestreiten), andererseits an einer Ionenwanderung zur Kathode teil. Durch letztere wird die Substanz, wenn sie nicht in zu starker Konzentration vorliegt und leicht ionisierbar ist, schneller aus dem Bogenkern entfernt als sie durch Diffusion aus den kühleren Mantelzonen nachgeliefert werden kann. Während also zur Bogenachse hin die Temperatur zunimmt, verhält sich die Teilchendichte $N_0$ umgekehrt. Aus diesem Verhalten folgt das von Lenard [9] beobachtete Intensitätsmaximum, wie aus Gl. (1) ersichtlich ist:

$$I = \frac{1}{4\pi} \cdot A_{ik} \cdot g_i \cdot h \cdot \nu_{ik} \cdot \frac{N_0}{Z(T)} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right). \qquad (1)$$

($I$ = Intensität der Spektrallinie; $Z(T)$ = Zustandssumme; $\varepsilon_i$ = Anregungsenergie des oberen Terms; $g_i$ = stat. Gewicht des oberen Terms; $A_{ik}$ = Übergangswahrscheinlichkeit $i \to k$; $\nu_{ik}$ = Frequenz der Linie $i \to k$.)

Auch das engere Anschließen des Intensitätsmaximums an die Bogenachse bei wachsendem $\varepsilon_i$ wird verständlich. Das Unterdrücken der Hohlflammen bei hoher Metalldampfkonzentration wird seinen Grund darin haben, daß die starke Diffusion aus den äußeren Schichten den Verlust durch Ionenwanderung ausgleichen kann. Ähnliches gilt für den Fall, daß das eingebrachte Metall eine zu hohe Ionisierungsspannung besitzt. Eine weitere Beobachtung von Berthold [1], daß Elemente tiefer Ionisierungsspannung Spektrallinien höherer Anregungsenergie, etwa

die CN-Banden, unterdrücken können, erklärt sich leicht aus der Annahme, daß sich im Bogen nur eine so hohe Temperatur einstellen wird, wie es zur Deckung des Stromtransportes notwendig ist. Diese Temperatur kann unter entsprechenden Umständen durchaus unter der Leuchttemperatur „höherer" Linien liegen. Eine hohe Konzentration eines Metalles tiefer Ionisierungsspannung sollte also die Lichtbogentemperatur senken.

Leider sind bisher keine Untersuchungen bekannt geworden, die diese Vorstellungen des Entstehens der LENARDschen Hohlflammen quantitativ nachprüfen. Diese Lücke soll nun die vorliegende Arbeit schließen.

Es ist also das Ziel dieser Untersuchungen,

a) den Temperaturverlauf $T(r)$,

b) die Elektronendichte $N_e$,

c) die Dichte der Ionen $N_{\text{ion}}$ und der neutralen Atome $N_{\text{neutr}}$ bei der Ausbildung der LENARDschen Hohlflammen quantitativ zu verfolgen.

### *a) Der Temperaturverlauf*

Es ist ein spektroskopisch bereits bewährtes Verfahren, die Temperatur sehr heißer Gase durch Vergleich der Intensitäten zweier Spektrallinien des gleichen Elements, falls sie sich nur in ihrer Anregungsenergie genügend unterscheiden und dennoch vergleichbare Intensitäten besitzen, zu ermitteln. Kennzeichne der Index 1 oder 2 die eine oder die andere solche Linie und kürzen wir in Gl. (1) die Produkte: $A_{ik} \cdot g_i = R$ und $h \cdot \nu_{ik} = E$ ab, so ist dieses Verfahren aus der folgenden Gleichung sofort ersichtlich:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{E_1}{E_2} \cdot \exp\left(-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{kT}\right). \tag{2}$$

Besonders gut bewährt hat sich für eine solche Temperaturbestimmung Kupfer mit den beiden Linien $\lambda = 5106$ Å und $\lambda = 5218$ Å [oder 5153 Å, $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 2{,}36$ eV]. Hierzu bestimmte v. LINGEN [*11*] nach der Methode von ORNSTEIN und dessen Schülern, siehe etwa [*22*], das Verhältnis $R_1/R_2$, das später SCHUTTEVAER und seine Mitarbeiter [*26*] und HULDT [*7*] prüften und entsprechend korrigierten. Es werden hier die Angaben von HULDT benutzt:

$$\frac{R_{5106}}{R_{5218}} = 8{,}9 \cdot 10^{-3}; \qquad \frac{R_{5106}}{R_{5153}} = 15{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

### *b) Die Elektronendichte*

Über die Elektronendichte erhalten wir Aussagen, wenn wir die SAHA-Gleichung [*24*]:

$$\frac{N_{\text{ion}}}{N_{\text{neutr}}} \cdot N_e = \frac{Z_{\text{ion}}(T)}{Z_{\text{neutr}}(T)} \cdot F(T),$$

worin durch $Z(T)$ die jeweiligen Zustandssummen auftauchen, mit der Intensität je einer Spektrallinie des Ions und des neutralen Atoms, die sich durch die Gl. (1) darstellen, kombinieren; denn dann ergibt sich:

$$N_e = \frac{R_{\text{ion}}}{R_{\text{neutr}}} \cdot \frac{I_{\text{neutr}}}{I_{\text{ion}}} \cdot \frac{E_{\text{ion}}}{E_{\text{neutr}}} \cdot F(T) \cdot \exp\left(\frac{(\varepsilon_{\text{neutr}} - \varepsilon_{\text{ion}})}{kT}\right). \tag{3}$$

Die hier enthaltene, temperaturabhängige Größe $F(T)$, die im wesentlichen die Massenwirkungskonstante der SAHA-Gleichung darstellt, ist dabei bekanntlich:

$$F(T) = 2 \cdot \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right)$$

mit: $\chi$ = Ionisierungsspannung des neutralen Atoms.

Unbestimmt bleibt in Gl. (3) zunächst noch das Verhältnis $R_{\text{ion}}/R_{\text{neutr}}$, doch ist der Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten eine gesonderte Arbeit gewidmet worden [3], deren Ergebnisse hier übernommen werden (obwohl man gerade das fragliche Verhältnis auch leicht aus den Messungen zu dieser Arbeit erhalten kann, da $N_e$ zusammen mit der Temperatur ja den Gesamtstrom ergeben muß). Eine solche Bestimmung von $N_e$ aus einer Bogen- und einer Funkenlinie führt beispielsweise auch HULDT [7] durch (ohne jedoch auch das Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis aus den eigenen Messungen zu gewinnen).

### *c) Dichte der neutralen Atome und der Ionen*

Da wir nun nach a) den Temperaturverlauf im Bogen kennen, folgt die Teilchenzahl der neutralen Atome:

$$N_{\text{neutr}} = I_{\text{neutr}} \cdot 4\pi \cdot \frac{Z_{\text{neutr}}(T) \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{\text{neutr}}}{kT}\right)}{R_{\text{neutr}} \cdot E_{\text{neutr}}} \tag{4}$$

und der Ionen:

$$N_{\text{ion}} = I_{\text{ion}} \cdot 4\pi \cdot \frac{Z_{\text{ion}}(T) \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{\text{ion}}}{kT}\right)}{R_{\text{ion}} \cdot E_{\text{ion}}} \tag{5}$$

direkt aus Gl. (1). Für die hier auftretenden $R$-Werte sei wiederum auf [3] verwiesen; auch für die Berechnung der $Z(T)$-Werte finden sich dort Hinweise (vgl. auch [23]). Es bleibt also nur noch ein Verfahren anzugeben, das die Intensität in absoluten Einheiten zu messen gestattet.

Da die räumliche Intensitätsverteilung des Lichtbogens interessiert, ist dieser stigmatisch auf den Spektrographenspalt abzubilden. Das hat zur Folge, daß nicht die radiale Intensitätsverteilung unmittelbar beobachtet wird, sondern die Projektion des Lichtbogens auf die Spaltebene, also jeweils die Summe der in der Projektionsrichtung hinter-

einander gelagerten verschiedenen rotationssymmetrischen Intensitätsschichten. Neben der Intensitätseichung ist also noch eine Umrechnung auf die radiale Verteilung: $I(x) \rightarrow I(r)$ (Koordinate $x$ senkrecht zur Projektionsrichtung und senkrecht zur Bogenachse) notwendig.

*Intensitätseichung*

Die auf die photographische Platte aufgenommenen Schwärzungen werden hier nicht mit der Wolframbandlampe geeicht, wie es etwa HULDT angibt [7], sondern mit dem positiven Krater des Kohlebogens, was durch die wohl neuesten Messungen von EULER [5] ermöglicht wird, der die Kratertemperatur zu: $T_k = 3995 \pm 20°$ K festlegt und vor allem auch genaue Messungen des spektralen Emissionsvermögens angibt (bei $\lambda = 5150$ Å sehr genau $\varepsilon_\lambda = 0{,}75$). Der Anodenkrater wird genau an die Stelle des zuvor abgebildeten Lichtbogens gebracht und unter den gleichen Bedingungen wie dieser (eventuell auch mit leicht zu berücksichtigenden Abänderungen) aufgenommen. Durch dieses Verfahren fällt auch automatisch die spektrale Empfindlichkeit der photographischen Platte heraus. Der Schwärzung durch den Anodenkrater entspricht dann pro Raumwinkeleinheit, Fläche 1 cm² und Wellenlängenintervall $d\lambda$ die Energie:

$$E_k = \varepsilon_\lambda \cdot \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda \cdot k \cdot T_k}\right) \cdot d\lambda,$$

wenn wir die PLANCKsche Strahlungsformel durch die von WIEN ersetzen, oder wenn wir $d\lambda$ durch die Dispersion des Spektralapparates $d\lambda/dy$ ($y$ = Dispersionsrichtung), seine Vergrößerung $V$ und die Spaltbreite $B$ ersetzen:

$$E_k = \varepsilon_\lambda \cdot \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_k}\right) \cdot \frac{d\lambda}{dy} \cdot V \cdot B. \tag{6}$$

Die daran zu eichende Gesamtintensität der Emissionslinie bei der Koordinate $x$ wäre exakt durch Integration über das gesamte Linienprofil zu gewinnen, doch werden wir zweckmäßigerweise den Spalt so breit machen, daß das Linienprofil nahezu rechteckig wird, andererseits jedoch Koinzidenzen von Spektrallinien möglichst vermieden werden.

*Umrechnung auf die radiale Verteilung*

Nachdem nun durch Vergleich von Kraterschwärzung und -intensität mit der Linienschwärzung die Linienintensität vorliegt, hat noch die genannte Umrechnung auf die radiale Verteilung zu folgen. Ein Verfahren hierzu ist zuerst von HÖRMANN [6] angegeben worden. Es wurde mehrfach variiert; in dieser Arbeit folgen wir der von HULDT [7] vorgeschlagenen Vereinfachung, die neben einer rechnerischen Handlichkeit

auch den Vorteil einer bequemen Fehlerabschätzung enthält. Bei einer Umrechnung handelt es sich um die Auswertung des Integrals:

$$I(r) = \frac{1}{\pi} \cdot \int_{I(x)=0}^{I(r)} \frac{dI(x)}{\sqrt{(x^2 - r^2)}},$$

das die Umkehrung des primär gemessenen Ausdrucks:

$$I(x) = 2 \cdot \int_{0}^{\infty} I(r) \cdot dz$$

($z$ = Koordinate in Projektionsrichtung!) darstellt. Der Fehler dieser graphisch auszuführenden Integration ist nach Huldt [7] leicht anzugeben und bleibt klein, wenn die Kurve im $I(x) \leftrightarrow (x^2 - r^2)^{-\frac{1}{2}}$-Diagramm bei $x \sim r$ nicht zu stark gekrümmt ist.

### *Experimentelle Hilfsmittel*

Um den Lichtbogen während der Exposition der Platte möglichst ruhig zu halten, mußte er unbedingt stabilisiert werden, was in der vorliegenden Arbeit durch Anwendung des Wälzbogens geschah. Der Lichtbogen brannte also in einem waagerechten Hartglasrohr und wurde durch Rotation desselben um seine Achse stabilisiert. Apparative Einzelheiten gibt Schnautz [25]; zusätzlich zu seiner Apparatur wurde eine Kühlung des Hartglasrohres durch eine lange schmale Düse eingerichtet, durch die ein hinreichend scharfer Luftstrom das Rohr anstrahlte. Hierdurch konnte ein Weichwerden und Ausbauchen des Glaszylinders durch die hohe Bogentemperatur, wie es zuvor beobachtet worden war, verhindert werden. Besonderer Erwähnung bedarf jedoch noch eine Vorrichtung, durch die innerhalb des Hartglaszylinders eine regulierbare Luftströmung von der Anode zur Kathode eingerichtet werden konnte, so daß vom Bogenkern nach außen abdiffundierte Atome abgesaugt werden konnten.

Der optische Aufbau war so gehalten, daß am Ort des Wälzbogens durch leichte Abänderungen nach diesem auch der Kohlekrater und der Eisenbogen (zur Aufnahme der Schwärzungskurve!) zur Abbildung durch den Spektrographen gelangen konnte. Letzterer enthielt zwei Leichtflintglas-(LF 4)-Prismen, einen Umkehrspiegel, so daß Spalt und Kassette nebeneinander lagen, und ein bildebnendes Objektiv, wodurch die Verwendung von Photoplatten ermöglicht wurde. Durch eine bequeme Kontrollabbildung konnte mittels eines geeichten Maßstabes die Bogensäule leicht ausgemessen werden.

Der Stromfluß durch den Lichtbogen war durch zwischengeschaltete Widerstände bequem zwischen 2,4 und 20 Amp zu regulieren, und es war sowohl die Stromstärke als auch die Spannung durch geeichte

Meßinstrumente leicht abzulesen. Die gesamte angelegte Spannung betrug 440 V.

Die zu untersuchende, gut zerriebene Substanz wurde mit mindestens 50% Kohle fein vermischt und in die 2 mm weite und 20 mm tiefe Bohrung einer 4 bis 6 cm langen, ausgeglühten Kohle gestopft. Verwendung fanden dabei RINGSDORFF-Bogenlichtkohlen Azur S vom Durchmesser 5 mm. Etwa in der Aufnahmesubstanz vorhandenes Wasser ließ sich leicht durch vorsichtiges Erhitzen über der Bunsenflamme entfernen.

Während die Belichtungsdauer einfach zu ermitteln war, mußte für die Wahl des Belichtungsbeginns berücksichtigt werden, daß nach dem Zünden und Trennen der beiden Elektroden die Verdampfung der Substanz schnell in die „Tiefe" der Elektrodenfüllung vordringt, bis sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Abbrand der Elektroden und der Diffusion der Substanz aus der „Tiefe" heraus eingestellt hat. Dadurch tritt zunächst ein Verdampfungs- und damit Intensitäts-„Berg" auf, während dessen die Lichtbogenverhältnisse sich schnell ändern und anders sind als in der Zeit danach, wo weitgehend Konstanz der Intensität, Stromstärke und Spannung vorliegt. Dieser letztere Bereich wurde ausschließlich für die Messung benutzt und ließ sich auch leicht dadurch auf die Konstanz der Bogenverhältnisse kontrollieren, daß der Spannungsverlauf verfolgt wurde. Es fand sich nämlich, daß die Beziehung zwischen Intensität und Spannung (und auch der Stromstärke) sehr eng war; denn falls etwa durch zu starke Grobkörnigkeit der Substanz eine unregelmäßige Verdampfung einsetzte, änderten sich beide völlig synchron (vgl. auch [3]).

Bei allen Substanzen wurde auch die Feldstärke gemessen, die in hinreichendem Abstand vor den Elektroden auftritt. Sie ist dort nach [6] über große Strecken konstant und wurde dadurch ermittelt, daß während der Exposition der Platte bei der Stromstärke $J_1$ die Bogenlänge $l_1$ und die Brennspannung $U_1$ gemessen wurde und nach Beendigung der Aufnahme (als diese drei Größen noch konstant waren) der Bogen, nachdem zuvor die Stromstärke erhöht worden war (wobei der Bogen weiterbrannte), auseinandergezogen wurde, bis $J_1$ wieder erreicht war. Die neuen Größen $l_2$ und $U_2$ wurden abgelesen und so die Feldstärke:

$$\mathfrak{E} = \frac{U_2 - U_1}{l_2 - l_1} \text{ [Volt/cm]}$$

erhalten.

Die Aufnahmen erfolgten auf der Perutz-Silbereosin-Platte nach VOGEL-OBERNETTER. Beim Entwickeln wurde der EBERHARD-Effekt durch dauerndes leichtes Bürsten der Platte vermieden, wobei ein in einer breiten Klammer eingespannter Lodenstoffrest sich gut bewährte. Bei der Auswertung der Platte wurde ferner auch die verkleinerte Wiedergabe aller Längen im Wälzbogen berücksichtigt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Ergebnisse dieser Arbeit war die Vermeidung sowohl der Selbstumkehr wie auch der Selbstabsorption; denn nur dann sind die oben angegebenen Gleichungen anwendbar. Die Selbstumkehr wurde zunächst dadurch möglichst herabgesetzt, daß die von der Bogenmitte nach außen abdiffundierten Atome schnell aus den äußeren (kühleren) Schichten mittels der oben erwähnten Vorrichtung abgesaugt wurden. Doch läßt sie sich auf diese Weise nicht vollständig vermeiden; sie hängt jedoch bei jeder Spektrallinie davon ab, wieweit das untere Energieniveau $\varepsilon_k$ vom Grundzustand entfernt. Es wurden daher bei den zur Auswertung herangezogenen Linien die $\varepsilon_k > 2$ eV gewählt. Beim Strontium gilt das etwa für alle auf $4^3D$ endenden Übergänge. Die Selbstabsorption wurde dann als vermieden angesehen, wenn das Verhältnis der Intensitäten zweier Spektrallinien, die dem gleichen Termübergang angehören und sich nur im statistischen Gewicht ihres oberen Terms wesentlich unterscheiden, über den ganzen Bogenquerschnitt die gleiche Größe aufwies [*14*].

### *Ergebnisse*

Einer vorbereitenden Gesamtübersicht soll die Fig. 1 dienen. Sie wurde mit einem spaltlosen Spektrographen aufgenommen und zeigt rechts die Bogenresonanzlinie $\lambda = 4607$ Å, links die Funkenresonanzlinie $\lambda = 4215{,}5$ Å vom Strontium. Etwas schwächer erscheinen, besonders ganz links, noch einige höhere Linien, die sich, wie auch die Funkenresonanzlinie, deutlich enger an die Bogenachse anschmiegen. Auch der Hohlflammencharakter tritt gut sichtbar hervor mit Ausnahme vielleicht der Funkenresonanzlinie, wo er sich nur sehr schwach oder gar nicht andeutet. Die Ursache des hellen Streifens an der Stelle der Bogenachse ist das Elektrodenkontinuum, was sich durch Abdecken der Bilder beider Elektroden in der Spaltebene (der helle Streifen fehlt dann!) leicht zeigen läßt. In der Reihenfolge von oben nach unten zeigt die Fig. 1 folgendes:

Obere Reihe: Das Strontium ist aus *beiden* Elektroden verdampft worden (die Kathode befindet sich links, die Anode rechts). Es treten Hohlflammen auf, jedoch nicht bei der Funkenresonanzlinie. Im gesamten Bereich zwischen beiden Elektroden emittieren große Mengen Strontium, vor der Kathode jedoch besonders intensiv.

Mittlere Reihe: Das Strontium ist *nur aus der Kathode* verdampft worden (Kathode links, Anode rechts). Fast die gesamte Lichtemission findet vor der Kathode statt, nur sehr schwache Hohlflammenarme reichen zur Anode hinüber (am besten bei der Bogenresonanzlinie sichtbar!). Auch hier sind die höheren Linien schmaler als die Bogenresonanzlinie.

Untere Reihe: Das Strontium ist hier *nur aus der Anode* verdampft worden (die Anode befindet sich hier links, die Kathode rechts; daher geht der Luftstrom hier auch in der umgekehrten Richtung Kathode—Anode!). Das Bild gleicht in allem dem der oberen Reihe, nur daß die Emission vor der Kathode etwas geringer ist, obwohl auch hier deutlich ein Intensitätsanstieg auftritt.

Eine Untersuchung der Hohlflammen für den Fall, daß die Substanz nur aus der Anode verdampft wird, erübrigt sich also; die Verhältnisse liegen offenbar dem Fall sehr ähnlich, daß die Substanz aus beiden

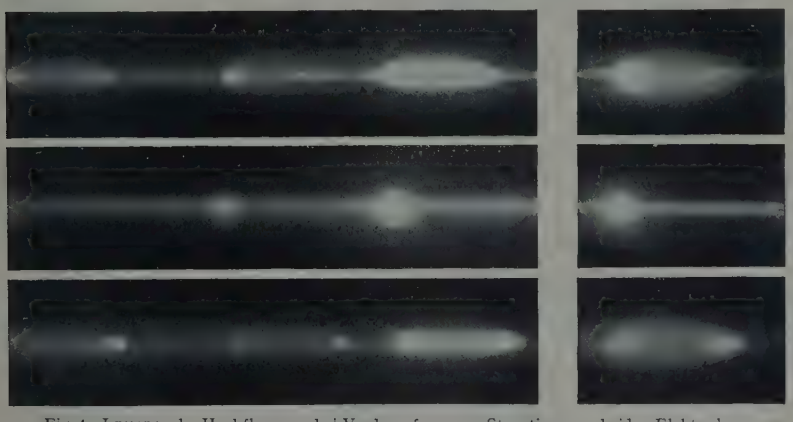


Fig. 1. LENARDsche Hochflammen bei Verdampfung von Strontium aus beiden Elektroden, aus der Kathode und aus der Anode

Elektroden verdampft wird. Nur vor der Kathode wäre eine herabgesetzte Intensität und damit auch Teilchendichte zu erwarten. Die Anode bestimmt daher die gesamten Lichtbogenverhältnisse mit Ausnahme eines gewissen Raumes um die Kathode herum. Somit erfolgte von jeder Substanz (siehe unten) eine Aufnahme genau in der Mitte zwischen Anode und Kathode und zwar sowohl wenn *beide* Elektroden Strontium verdampften, wie auch, wenn dieses *nur die Kathode* tat. Für die Verhältnisse vor der Kathode wurden in gleicher Weise Aufnahmen gemacht und zwar im Bereich von etwa 2 bis 3 mm vor der Kathode. Diese Stelle liegt im maximalen Intensitätsbereich vor der Kathode und sie wurde so genau wie möglich eingehalten. In der folgenden Tabelle 1 sind die verwendeten Strontiumkonzentrationen angegeben. Es ist darin verzeichnet:

Spalte 1: Bezeichnung der Elektrodenfüllung
Spalte 2: $SrCO_3$-Menge der Elektrodenfüllung
Spalte 3: Kohlepulvermenge der Elektrodenfüllung
Spalte 4: $CuSO_4$-Menge der Elektrodenfüllung
Spalte 5: Verdampfungselektrode

Spalte 6: Aufnahmegebiet des Lichtbogens
Spalte 7: Belichtungsbeginn nach ? sec
Spalte 8: Belichtungsdauer.

*Tabelle 1*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bez. | $SrCO_3$ | Kohle | $CuSO_4$ | Verdampfung | Aufnahme | Belichtungsbeginn | Belichtungsdauer |
| $b_1$ | 45% | 50% | 5% | beide Elektroden | Mitte | nach 45 sec | 40 sec |
| $b_2$ | 45% | 50% | 5% | beide Elektroden | vor der Kathode | nach 45 sec | 30 sec |
| $b_3$ | 45% | 50% | 5% | nur Kathode | Mitte | nach 45 sec | 120 sec |
| $b_4$ | 45% | 50% | 5% | nur Kathode | vor der Kathode | nach 45 sec | 40 sec |
| $c_1$ | 5% | 90% | 5% | beide Elektroden | Mitte | nach 45 sec | 60 sec |
| $c_2$ | 5% | 90% | 5% | beide Elektroden | vor der Kathode | nach 45 sec | 40 sec |
| $c_3$ | 5% | 90% | 5% | nur Kathode | Mitte | nach 90 sec | 180 sec |
| $c_4$ | 5% | 90% | 5% | nur Kathode | vor der Kathode | nach 90 sec | 40 sec |
| $d_1$ | 0,5% | 94,5% | 5% | beide Elektroden | Mitte | nach 45 sec | 90 sec |
| $d_2$ | 0,5% | 94,5% | 5% | beide Elektroden | vor der Kathode | nach 45 sec | 60 sec |
| $d_3$ | 0,5% | 94,5% | 5% | nur Kathode | Mitte | nach 180 sec | 240 sec |
| $d_4$ | 0,5% | 94,5% | 5% | nur Kathode | vor der Kathode | nach 180 sec | 60 sec |

Die photographische Platte wurde in allen Fällen durch den Kohlelichtbogen 10 sec, durch den abgestuften Eisenbogen 60 sec lang belichtet. Sämtliche Substanzen wurden mehrmals durchgemessen; im allgemeinen wichen solche Parallelmessungen nur unbedeutend voneinander ab. Es wurde für die folgenden Diagramme jeweils eine Aufnahme nach dem Gesichtspunkt einwandfreier Aufnahmeverhältnisse (konstante Spannung während der Exposition, rotationssymmetrischer Bogen, scharfe und einwandfreie Abbildung des Wälz-, Kohle- und Eisenbogens) und charakteristischer Ergebnisse ausgewählt; ihre Protokollnummer ist stets mitverzeichnet.

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem Fall, daß die Mitte zwischen Anode und Kathode aufgenommen und die Substanz mit abnehmender Konzentration aus beiden Elektroden verdampft wurde, also:

Substanz: $b_1$, $c_1$, $d_1$.

Aus den zugehörigen Daten:

| | Stromstärke $J$ (Amp) | Brennspannung $U$ (Volt) | Bogenlänge $l$ (cm) | Feldstärke $\mathfrak{E}$ (Volt/cm) |
|---|---|---|---|---|
| $b_1$ | 10,6 | 53 | 2,6 | $10,5 \pm 0,3$ |
| $c_1$ | 9,5 | 97 | 2,6 | $11,0 \pm 0,5$ |
| $d_1$ | 9,5 | 98 | 2,6 | $11,0 \pm 0,5$ |

erkennen wir bereits, daß sich der Bogen mit der starken Konzentration $b_1$ wesentlich von denen der schwächeren Konzentrationen unterscheiden

wird, die im Hinblick auf das elektrische Verhalten gleich zu sein scheinen. Der Bogen $b_1$ hat eine wesentlich größere elektrische Leitfähigkeit, da bei geringerer Brennspannung (der Unterschied bei der Feldstärke fällt schon in den Bereich der Streufehler!) die gesamte Stromstärke deutlich höher als bei $c_1$ und $d_1$ ist. Die spektroskopische Untersuchung der Substanzen zeigt ähnlich wesentliche Unterschiede (Fig. 2, Diagramm 1 bis 5; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in den folgenden Diagrammen nur ein Teil der wirklich gemessenen Punkte angegeben; die ausgezogenen bzw. gestrichelten Kurven stellen Mittelungen über alle Meßwerte dar). So weist zwar die Temperatur in allen drei Fällen den gleichen Verlauf auf, doch liegt sie bei $b_1$ um 700 bis 800° K tiefer als bei $c_1$ und $d_1$. Damit findet sich unsere obige Deutung der BERTHOLDschen Beobachtung [1], daß ein Element tiefer Ionisierungsspannung die Bogentemperatur senkt, quantitativ bestätigt. Auch der Einfluß der Ionenwanderung ist deutlich sichtbar; er bewirkt in der Bogenmitte einen deutlichen Mangel an Sr-Atomen und zwar um so stärker, je geringere Sr-Konzentrationen aus den Elektroden verdampft werden; das entspricht wiederum genau dem Bild, das wir uns oben gemacht hatten: Die Hohlflammen werden mehr und mehr unterdrückt, je höher die Metalldampfkonzentration ist, was man am besten aus dem Diagramm 3 ersieht, das zweckmäßigerweise die Summe der neutralen Sr-Atome und Sr-Ionen darstellt. Es ist jedoch die Bemerkung zu machen, daß die Angaben bei $r > 1{,}2$ cm unsicherer sind als darunter, weil hier für die Temperaturbestimmung die Kupferlinien ausfallen, so daß durch entsprechende Sr-Linien extrapoliert werden mußte. Beinahe am interessantesten sind jedoch die Diagramme 4 und 5. Während im ersteren zu ersehen ist, daß die Elektronendichten $N_e$ in allen drei Fällen innerhalb des Fehlerbereiches praktisch übereinstimmen, entnimmt man dem Diagramm 5, wo in das Diagramm von $N_e$ die Dichte der Sr-Ionen eingetragen ist, daß (im Bereich der Meßfehler) bei $b_1$ die Elektronendichte gleich der Dichte der Sr-Ionen ist. Das bedeutet, da man hier in der Mitte zwischen beiden Elektroden ohne weiteres Quasineutralität voraussetzen darf:

> Bei der Konzentration $b_1$ übernimmt das Strontium die gesamte Leitfähigkeit;

denn „alle" Elektronen entstammen der Ionisation von Sr-Atomen. Bei den schwächeren Konzentrationen wird die Dichte der Sr-Ionen laufend geringer und damit auch der Anteil am Stromtransport, den hier wieder Substanzen höherer Ionisierungsspannung übernehmen. Die Übernahme der gesamten elektrischen Leitfähigkeit durch Strontium bei hohen Konzentrationen aber gibt den Schlüssel für alle Besonderheiten dieses Bogens.

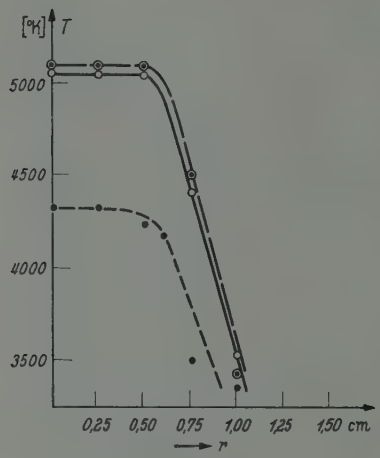



Diagramm 1

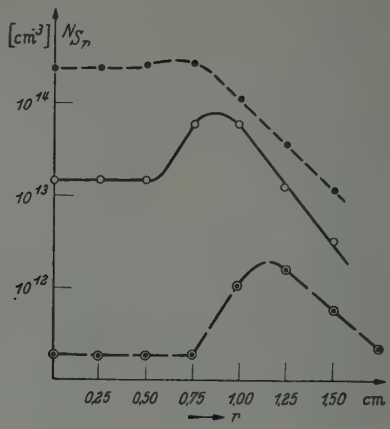



Diagramm 3

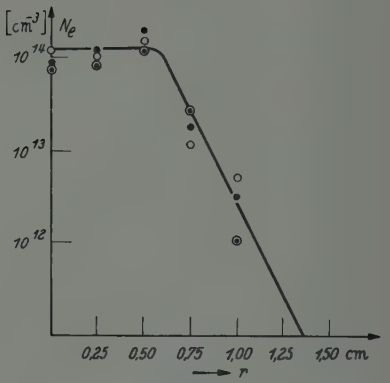



Diagramm 4

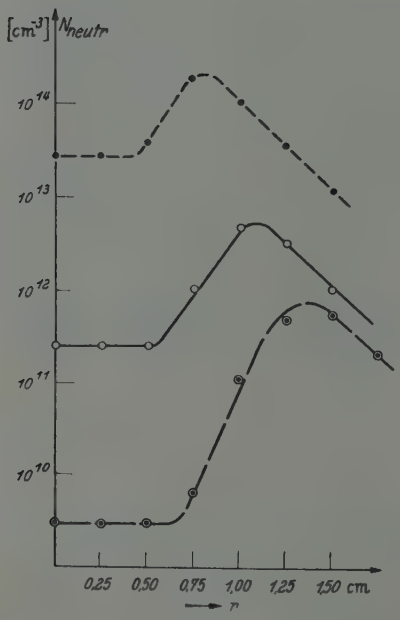



Diagramm 2

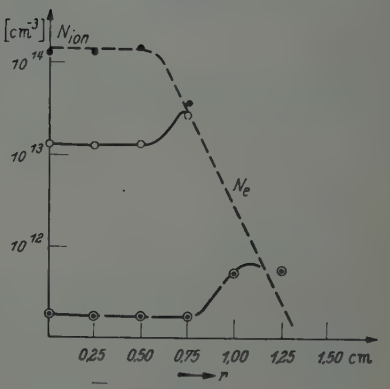



Diagramm 5

Fig. 2. Substanzen: $b_1$: 1. 10. 54/3 [●] ----; $c_1$: 6. 10. 54/1 [○] ——; $d_1$: 4. 10. 54/11 [◎] ——. Diagramm 1: Temperaturverlauf. Diagramm 2: Dichte der neutralen Sr-Atome $N_{neutr}$. Diagramm 3: Strontiumdichte $N_{Sr} = N_{neutr} + N_{ion}$. Diagramm 4: Elektronendichte $N_e$. Diagramm 5: Sr-Ionendichte $N_{ion}$

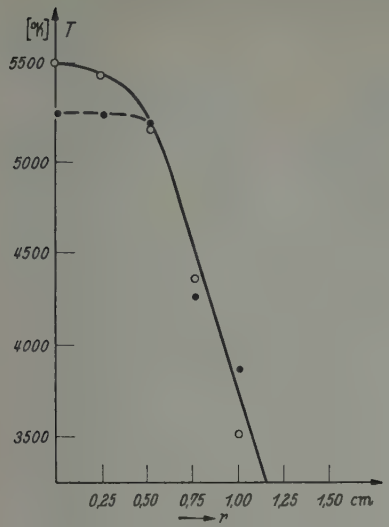



Diagramm 6

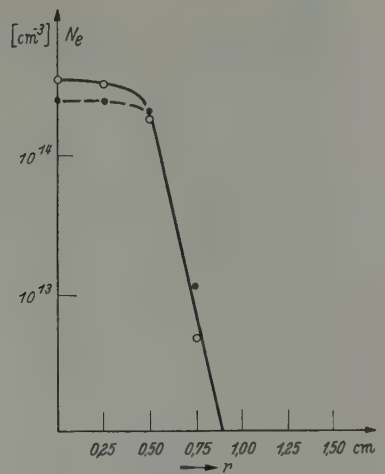



Diagramm 8

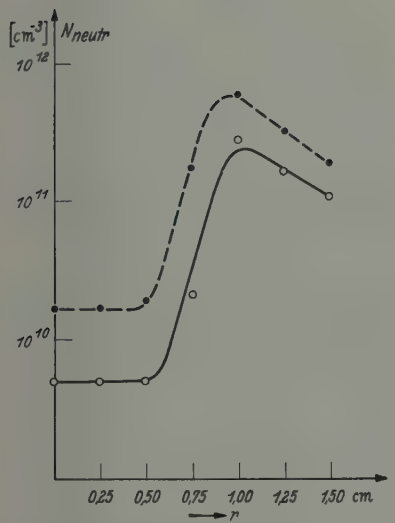



Diagramm 7

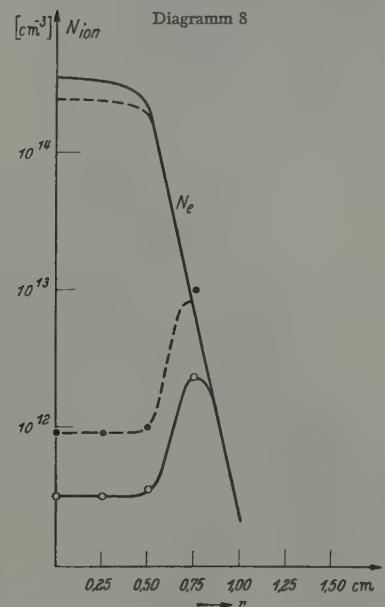



Diagramm 9

Fig. 3. Substanzen: $b_3$: 5. 10. 54/10 [●] ----: $c_3$: 4. 10. 54/9 [○] ———. Diagramm 6: Temperaturverlauf. Diagramm 7: Dichte der neutralen Sr-Atome $N_{neutr.}$ Diagramm 8: Elektronendichte $N_e$. Diagramm 9: Sr-Ionendichte $N_{Ion}$

Untersuchen wir die Schicht in der Mitte zwischen beiden Elektroden für den Fall, daß die Substanz mit abnehmender Konzentration nur aus der Kathode verdampft wird:

Substanz: $b_3$, $c_3$, $d_3$,

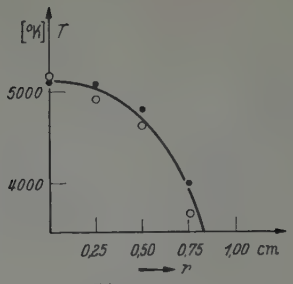



Diagramm 10

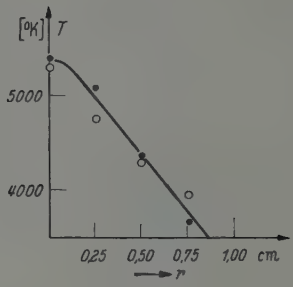



Diagramm 11

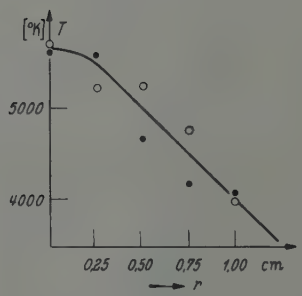



Diagramm 12

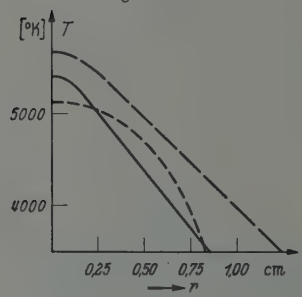



Diagramm 13

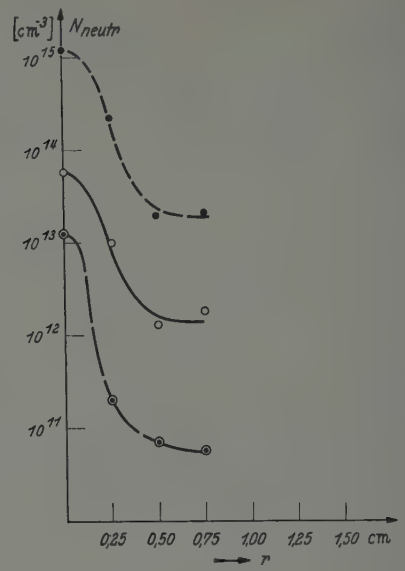



Diagramm 14

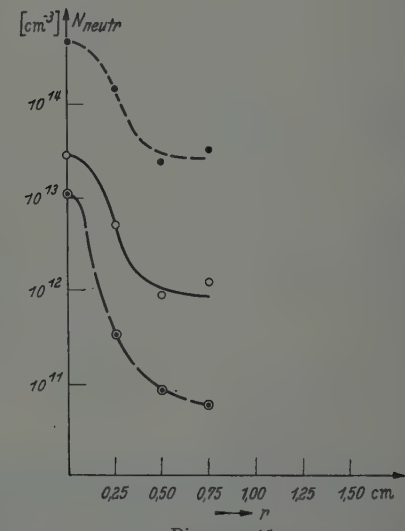



Diagramm 15

Fig. 4. Diagramm 10: Temperatur von $\left\{\begin{matrix} b_2\,[\bullet] \\ b_4\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 11: Temperatur von $\left\{\begin{matrix} c_2\,[\bullet] \\ c_4\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 12: Temperatur von $\left\{\begin{matrix} d_2\,[\bullet] \\ d_4\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 13: Temperaturverlauf der Substanzen: $\left\{\begin{matrix} b_2\text{: } 29.\ 10.\ 54/10 \\ b_4\text{: } \ 1.\ 10.\ 54/6 \end{matrix}\right\}$ [●] – – – –; $\left\{\begin{matrix} c_2\text{: } \ 6.\ 10.\ 54/2 \\ c_4\text{: } 29.\ 10.\ 54/6 \end{matrix}\right\}$ [○] ——; $\left\{\begin{matrix} d_2\text{: } 6.\ 10.\ 54/4 \\ d_4\text{: } 6.\ 10.\ 54/6 \end{matrix}\right\}$ [◎] — — —. Diagramm 14: Dichte der neutralen Sr-Atome $N_{\text{neutr}}$ von $b_2$, $c_2$, $d_2$. Diagramm 15: Dichte der neutralen Sr-Atome $N_{\text{neutr}}$ von $b_4$, $c_4$, $d_4$

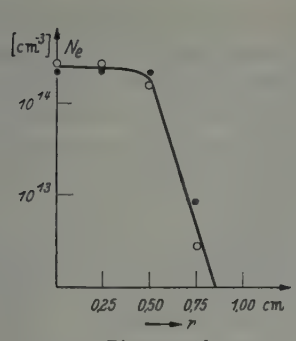



Diagramm 16

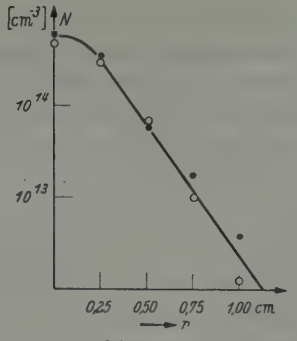



Diagramm 18

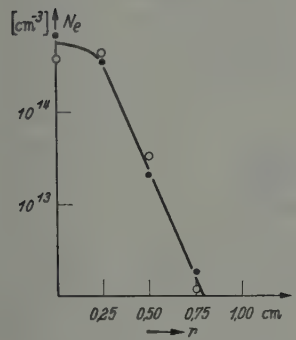



Diagramm 17

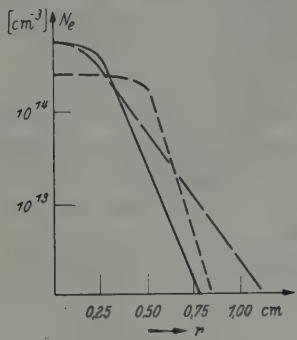



Diagramm 19

Fig. 4 (Fortsetzung). Diagramm 16: $N_e$ von $\left\{\begin{matrix} b_2\,[\bullet] \\ b_3\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 17: $N_e$ von $\left\{\begin{matrix} c_2\,[\bullet] \\ c_4\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 18: $N_e$ von $\left\{\begin{matrix} d_2\,[\bullet] \\ d_4\,[\circ] \end{matrix}\right.$. Diagramm 19: Ekletronendichte der Substanzen: $\left.\begin{matrix} b_2\text{: } 29.\,10.\,54/10 \\ b_4\text{: } 1.\,10.\,54/6 \end{matrix}\right\}$ ---- ;

$\left.\begin{matrix} c_2\text{: } 6.\,10.\,54/2 \\ c_4\text{: } 29.\,10.\,54/6 \end{matrix}\right\}$ ——— ; $\left.\begin{matrix} d_2\text{: } 6.\,10.\,54/4 \\ d_4\text{: } 6.\,10.\,54/6 \end{matrix}\right\}$ ———

so verraten schon die elektrischen Daten:

| | Stromstärke $J$ (Amp) | Brennspannung $U$ (Volt) | Bogenlänge $l$ (cm) | Feldstärke $\mathfrak{E}$ (Volt/cm) |
|---|---|---|---|---|
| $b_3$ | 9,5 | 95 | 2,8 | $11{,}8 \pm 0{,}5$ |
| $c_3$ | 9,5 | 97 | 2,8 | $12{,}0 \pm 0{,}5$ |
| $d_3$ | 9,5 | 96 | 2,8 | $12{,}1 \pm 0{,}5$ |

ein überall gleiches elektrisches Verhalten. Dieser Fingerzeig ist hier nicht unwichtig; denn wie auch schon aus der Fig. 1 hervorgeht, haben wir es mit sehr schwachen Konzentrationen zu tun. Die Linien treten daher nur schwach auf und sind vom Banden- und Kontinuumsuntergrund nur schlecht zu trennen, wodurch die Unsicherheit der Ergebnisse beträchtlich wird. Die Substanz $d_3$ fällt überhaupt völlig aus, nicht einmal die Bogenresonanzlinie war hier eindeutig zu identifizieren. Obwohl weitgehend durch Parallelmessungen kontrolliert, mögen die Ergebnisse

(Fig. 3, Diagramm 6 bis 9) trotzdem mit der empfohlenen Vorsicht betrachtet werden. Ins Auge fällt die große Ähnlichkeit der Resultate von $b_3$ und $c_3$ und der wiederum deutlich erkennbare Hohlflammencharakter. Auch liegt die Dichte der Ionen wieder weit unter der der Elektronen, so daß hier wieder Atome höherer Ionisierungsspannung den Stromtransport tragen. Weitere Einzelheiten sollen wegen der genannten Unsicherheit der Ergebnisse nicht herausgelesen werden.

In der Schicht 2 bis 3 mm vor der Kathode zeigt sich, daß die Substanzen:

$b_2$ und $b_4$,
$c_2$ und $c_4$,
$d_2$ und $d_4$

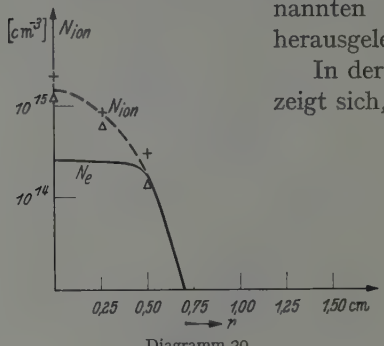


Diagramm 20

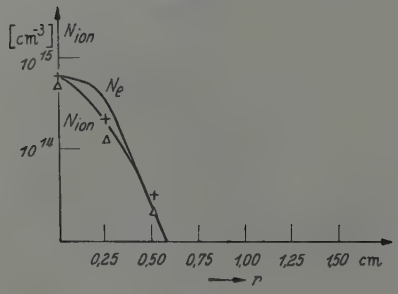


Diagramm 21

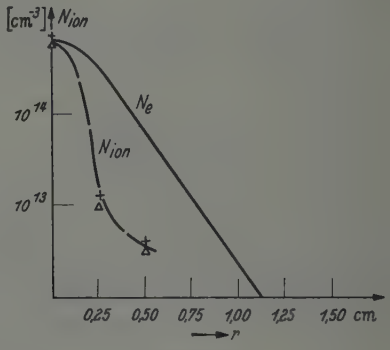


Diagramm 22

Fig. 5. Diagramm 20: Sr-Ionendichte $N_{\text{ion}}$ von $b_2$ [+] und $b_4$ [△]. Diagramm 21: Sr-Ionendichte $N_{\text{ion}}$ von $c_2$ [+] und $c_4$ [△]. Diagramm 22: Sr-Ionendichte $N_{\text{ion}}$ von $d_2$ [+] und $d_4$ [△]

in Temperatur und Elektronendichte weitgehende Übereinstimmungen besitzen (Fig. 4, Diagramm 10 bis 19). Das gleiche gilt auch für die Ionendichte (Fig. 5, Diagramm 20 bis 22; es ist hier wieder gemeinsam $N_e$ und $N_{\text{ion}}$ eingezeichnet); lediglich bei der Dichte der neutralen Atome finden sich, wenn auch nur schwache, Unterschiede. Einer Aufklärung bedarf jedoch noch der merkwürdig flache Verlauf der Elektronendichte in der Bogenkernnähe, der, wie aus Diagramm 20 hervorgeht, zur Folge hätte, daß hier $N_{\text{ion}} > N_e$ ist, was das Auftreten von positiven Raumladungen bedeuten würde, die jedoch im Bereich außerhalb von etlichen freien Weglängen nicht mehr plausibel wären [*13*], [*28*]. Nach der Korrektur der Fehler, die bei der Umrechnung der Intensität auf die radiale Verteilung entstanden waren, weil hier im Gegensatz zur Vorraussetzung der

HULDTschen Fehlerabschätzung [7] in der Achsennähe starke Krümmungen der zu integrierenden Kurve auftraten, ließ sich diese Diskrepanz erst auf folgende Weise beseitigen: Wie oben gezeigt worden war, berechnet sich:

$$N_e \sim \frac{N_{\text{neutr}}}{N_{\text{ion}}} \sim \frac{I_{\text{neutr}}}{I_{\text{ion}}} .$$

Wird also $N_{\text{neutr}}$ zu klein gemessen, so auch $N_e$. Nun zeigen aber die Diagramme 14 und 15, daß $N_{\text{neutr}}$ im Abstand $r \geqq 0{,}5$ cm auf praktisch konstante Werte aufläuft. Das ist ohne Zweifel durch den Luftstrom von der Anode zur Kathode bedingt, der, wie auch auf der Fig. 1 zu erkennen ist, in jenem Abstand laufend große Mengen von Sr-Atomen vorbeifegt. Diese Sr-Mengen schwächen natürlich durch Selbstumkehr die Linien der neutralen Atome (kaum dagegen jedoch die Ionenlinien, weil die Zahl der Ionen im Luftstrom verschwindend klein ist). Wir sind daher wohl zu der Annahme berechtigt, daß der Verlauf der Ionendichte der Substanzen $b_2$ und $b_4$ auch gleichzeitig der der Elektronendichte ist, die nur durch Selbstumkehr der Linien des neutralen Sr-Atoms zu klein vorgetäuscht wird. Dafür spricht auch das obige Resultat, daß bei $b_1$ ebenfalls $N_e = N_{\text{ion}}$ ist. In den Diagrammen 14 und 15 ist diese Selbstumkehr bereits berücksichtigt, indem die Intensität der Linien des neutralen Atoms so vergrößert gedacht wurde, daß $N_e$ aus Gl. (3) die Höhe von $N_{\text{ion}}$ erreichte.

In der Schicht 2 bis 3 mm vor der Kathode bestimmt also im wesentlichen das Kathodenmaterial die Bogenverhältnisse, während das Anodenmaterial hier keinen Einfluß hat.

Es ist interessant, einen Vergleich zu ziehen zwischen der Teilchendichte vor der Kathode und zwischen beiden Elektroden. Wir finden dabei bestätigt, daß sich die Substanz vor der Kathode durch Ionenwanderung stark anreichert. Sogar im Falle größter Konzentration ($b_1$ und $b_2$) beobachten wir vor der Kathode noch etwa 10mal mehr Sr-Atome (neutrale und Ionen zusammen!) als im übrigen Bogen. Aus diesem Grunde zogen seinerzeit auch MANNKOPFF und PETERS [12] die Schicht vor der Kathode für spektralanalytische Untersuchungen heran.

## Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit werden die LENARDschen Hohlflammen quantitativ ausgemessen, indem im Strontiumwälzbogen variabler Konzentration der Verlauf der Temperatur, Elektronendichte, Ionendichte und Teilchendichte der neutralen Atome bestimmt wird.

2. Es gelingt in allen Einzelheiten, die Deutung der LENARDschen Hohlflammen durch Ionenwanderung quantitativ zu stützen.

3. Bei hohen Strontiumkonzentrationen im Bogen übernimmt das Strontium die gesamte elektrische Leitfähigkeit.

4. Die elektrischen Vorgänge vor der Kathode bestimmt im wesentlichen das Kathodenmaterial, im übrigen Bogenbereich das Anodenmaterial.

5. Vor der Kathode befinden sich auch bei hohen Strontiumkonzentrationen noch etwa 10mal mehr Atome als im übrigen Bogen. Dieses Verhältnis steigt bei geringeren Konzentrationen auf wesentlich größere Werte an.

Die Anregung zu dieser Arbeit und ihre wohlwollende Förderung verdanke ich Herrn Professor Dr. R. Mannkopff. Hierfür und für sein stets hilfsbereites und entgegenkommendes Interesse möchte ich ihm an dieser Stelle herzlich danken. Ein Teil der verwendeten Apparate und das verwendete Material wurde aus Mitteln beschafft, die Herrn Prof. Dr. R. Mannkopff von der Forschungsgemeinschaft für spektroskopische Arbeiten zur Verfügung gestellt wurden.

## Literatur

[1] Berthold, R.: Phys. Z. **23**, 178 (1922). — [2] Chrisler, V. L.: Astrophys. J. **54**, 273 (1921). — [3] Eberhagen, A.: Z. Physik (im Druck). — [4] Engel, A. v., u. M. Steenbeck: Wiss. Veröff. Siemenskonzern **10**, 156 (1931); **12**, 87 (1933). — [5] Euler, K. J.: Ann. Phys., 6. Folge **11**, 203 (1953). — [6] Hörmann, H.: Z. Physik **97**, 539 (1935). — [7] Huldt, L.: Eine spektroskopische Untersuchung des elektrischen Lichtbogens und der Azetylen-Luftflamme. Uppsala 1948. — [8] Kramsztyk, I.: Ann. Phys. **48**, 375 (1915). — [9] Lenard, P.: Ann. Phys. **11**, 636 (1903). — [10] Lenard, P.: Ann. Phys. **17**, 197 (1905). — [11] Lingen, D. v.: Physica, Haag **3**, 977 (1936). — [12] Mannkopff, R., u. Cl. Peters: Z. Physik **70**, 444 (1931). — [13] Mannkopff, R.: Z. Physik **76**, 396 (1932). — [14] Mannkopff, R.: Spectrochimica Acta **1**, 197 (1939). — [15] Mannkopff, R.: Verh. dtsch. phys. Ges. **14**, 16 (1933). — [16] Mannkopff, R.: Über den Einfluß der statistischen Gewichte auf die thermische Ionisation in Gasen. Vortrag, gehalten am 12. Juli 1954 in Kiel. — [17] Moore, E.: Astrophys. J. **54**, 191 (1921). — [18] Oellers, H.: Z. wiss. Photogr. **10**, 374 (1911/12). — [19] Oldenburg, O.: Z. wiss. Photogr. **13**, 135 (1913). — [20] Ornstein, L. S.: Proc. Amsterdam **33**, 44 (1930). — [21] Ornstein, L. S.: Proc. Amsterdam **34**, 33, 498, 764 (1931). — [22] Ornstein, L. S., and W. R. v. Wijk: Proc. Roy. Soc. Lond. **33**, Nr. 1 (1930). — [23] Rompe, R., u. M. Steenbeck: Ergeb. exakt. Naturw. **18**, 288 (1939). — [24] Saha, M. N.: Z. Physik **6**, 40 (1921). — [25] Schnautz, H.: Spektrochimica Acta **1**, 173 (1939). — [26] Schuttevaer, J. W., M. J. d. Bont u. T. H. v. d. Broek: Physica, Haag **10**, 544 (1943). — [27] Seeliger, R.: Handbuch der Physik, Bd. XIII, Teil 3, S. 641 ff. 1929. — [28] Weizel, W., u. R. Rompe: Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig 1949.

Dr. A. Eberhagen, Bonn, Physikalisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 331—339 (1955)

Aus dem Department of Electrical Engineering
Polytechnic Institute of Brooklyn N.Y.

# Zur Theorie der Wellenausbreitung in nicht-homogenen Medien

Von
William R. MacLean

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 26. September 1955)*

In dem allgemeinen Falle der nicht homogenen, unsymmetrischen Medien bietet die vektorielle Behandlung der elektromagnetischen Wellen unüberwindliche Schwierigkeiten. Im Gegensatz zum homogenen Fall kann man keine vektorpotentiale Darstellung finden, in der die Gleichungen komponentenweise trennbar ausfallen. Deswegen begnügt man sich häufig mit der Annäherung durch skalare Wellen, d.h. durch akustische Wellen.

Maßgebend für alle Beugungsprobleme, d.h. für die mathematische Formulierung des Huygensschen Prinzips, ist der Greensche Satz, welcher seinerseits sich auf die Greensche Funktion bezieht. Aber sogar für skalare Wellen in einem nicht homogenen, unbegrenzten Medium ist die Greensche Funktion kompliziert.

In der Optik, bei Beugungsproblemen, interessiert man sich meistens nicht für die Spiegelungen, die stattfinden könnten. Diese kann man leicht nachträglich abschätzen. Aber sogar im akustischen Fall wird die Berechnung einer Greenschen Funktion mit den Spiegelungen mathematisch belastet. In der Tat, wenn der Brechungsindex eine kontinuierliche Funktion des Ortes ist, dann ist es nicht von vornherein klar, wie man Spiegelung von Beugung oder Sonstigem trennt.

Was ich hier tun will, ist, für den akustischen Fall eine verhältnismäßig einfache Annäherung an die Greensche Funktion durchzuführen, deren Abweichung von der exakten Funktion aus einer Vernachlässigung der gespiegelten Wellen besteht. Damit wird eine Definition der Spiegelung andeutungsweise mit einbegriffen.

Nun, anstatt die Benutzung skalarer Wellen für optische Probleme zu rechtfertigen, ziehe ich vor, die ganze Berechnung für akustische Wellen durchzuführen. Die Anwendung der Resultate auf optische Probleme überlasse ich dem Gewissen des Lesers.

Wir stellen uns ein Medium mit der Dichte $\varrho$ und der adiabatischen Elastizitätskonstante $\sigma$ vor. Beide seien willkürliche Ortsfunktionen.

Die Wellen bestehen aus Druckschwankungen $p$ und Verschiebungen $q$. Zur Abkürzung setzen wir für Wellengeschwindigkeit, Wellenwiderstand und Phasenfaktor:

$$c = \sqrt{\frac{\sigma}{\varrho}}, \qquad \eta = \sqrt{\sigma \varrho}, \qquad \beta = \frac{\omega}{c}; \quad \omega = 2\pi \cdot \text{Frequenz}. \tag{1}$$

Man weiß, daß Schwankungen in $c$ Brechungen zur Folge haben. In Brechungsproblemen erscheint $\eta$ gar nicht im Bilde. Ich nehme nun den Standpunkt ein, daß, wenn ich $\eta$ anders mache, als es wirklich ist, ich nur die Spiegelungen beeinflusse. Es ist also meine Absicht, eine Annäherung zur exakten Lösung zu treffen, indem ich $\eta$ so wähle, daß das Resultat erstens einfach und zweitens anschaulich ist. Dadurch habe ich die Spiegelungen beseitigt (d.h. in dem Ausgangsproblem außer acht gelassen).

Die akustischen Gleichungen sind:

$$\left.\begin{aligned} -\omega^2 \underline{q} &= -\frac{1}{\varrho} \nabla p \\ p &= -\sigma \nabla \cdot \underline{q} \end{aligned}\right\}, \tag{2}$$

woraus man leicht für den Druck die Wellengleichung

$$\eta \beta \nabla \cdot \frac{1}{\eta \beta} \nabla p + \beta^2 p = 0 \tag{3}$$

ausrechnen kann.

Was für eine Bedeutung hat nun der Druck, wenn ich $\eta$ willkürlich abändern will? Ich führe mittels der Gleichung

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\eta}} p \tag{4}$$

eine neue Größe ein, und wir werden später sehen, daß $\psi$ die wahre Amplitude ist, deren Quadrat die Intensität ist.

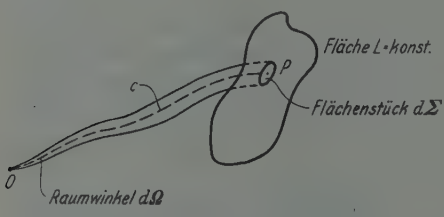


Fig. 1. Ausbreitendes Strahlenbündel

Für $\psi$ berechnet man statt (4) die Wellengleichung:

$$\eta \beta \nabla \cdot \frac{1}{\eta \beta} \nabla \left(\sqrt{\eta}\, \psi\right) + \beta^2 \left(\sqrt{\eta}\, \psi\right) = 0. \tag{5}$$

Da nun $c$ und deswegen $\beta$ eine Ortsfunktion ist, die dieselbe Rolle spielt wie der Brechungsindex, kann man das FERMAT-Verfahren anwenden und FERMAT-Linien $C$, die von einem festen Punkt 0 ausströmen, berechnen. Längs der Kurve $C$, die die Punkte 0 und $P$ (Fig. 1) verbindet, ist bekanntlich:

$$\delta \int_0^P \beta \, dl = 0. \tag{6}$$

Dadurch kann man bezüglich des festen Punktes 0 eine Ortsfunktion $L$, den „Lichtweg", durch

$$L = \int_0^P \beta \, dl \tag{7}$$

über eine FERMAT-Linie definieren. Die FERMAT-Linien nennen wir Strahlen und die zugehörigen senkrechten Flächen, $L = \text{const}$, nennen wir in der üblichen Weise Wellenfronten.

Nun wird ein von 0 ausgehendes, dünnes Strahlenbündel, das beim Punkte 0 einen Raumwinkel $d\Omega$ umfaßt, ein Stück $d\Sigma$ aus der durch $P$ gehenden Wellenfront schneiden. Als Ortsfunktion bezüglich des festen Punktes 0 können wir definieren:

$$\alpha^2 = \frac{d\Sigma}{d\Omega}. \tag{8}$$

Meine Behauptung besteht nun darin, daß $\eta$ sich auf mannigfache Weise wählen läßt, so daß

$$\psi = \frac{\varepsilon^{-jL}}{\alpha} \tag{9}$$

eine Lösung der Wellengleichung (5) ist.

Zum Beweis berechne ich vorläufig eine Eigenschaft der Funktion $\alpha$: Für jede geschlossene Fläche, die 0 nicht umfaßt, ist nämlich

$$\int_0 \frac{(\nabla L)^0}{\alpha^2} \cdot d\underline{S} = 0, \tag{10}$$

wo $(\nabla L)^0$ der Einheitsvektor der Strahllinien ist. Um die Richtigkeit von (10) zu sehen, bedenke man nur, daß $(\nabla L)^0 \cdot dS$ die oben erwähnte Elementarfläche $d\Sigma$ ist, daß deswegen der Integrand lauter Raumwinkel $d\Omega$ beim Punkte 0 darstellt, und daß bei einer geschlossenen Fläche, die 0 nicht umfaßt, diese Elementarflächen ebenso oft plus, wie minus vorkommen.

Übrigens weiß man von (7), daß

$$|\nabla L| = \beta \tag{11}$$

ist. Dies ist die Differentialgleichung der geometrischen Optik. Zur Abkürzung nennen wir:

$$\nabla L = \underline{\beta}. \tag{12}$$

Deswegen ist:

$$\nabla \cdot \left( \frac{\underline{\beta}}{\beta \alpha^2} \right) = 0 \tag{13}$$

oder auch

$$\nabla \cdot \underline{\beta} = -\underline{\beta} \cdot \beta \alpha^2 \nabla \frac{1}{\beta \alpha^2} = \underline{\beta} \cdot \nabla \ln (\beta \alpha^2) \tag{14}$$

eine Gleichung, die wir später brauchen werden.

Um nun meine Behauptung zu beweisen, berechnen wir schrittweise den Ausdruck, welchem, wenn wir den Ansatz (9) machen, der Wellenausdruck (5) gleichen mag. Daraus ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}&\eta\beta\nabla\cdot\frac{1}{\eta\beta}\nabla(\sqrt{\eta}\,\psi)+\beta^2(\sqrt{\eta}\,\psi)\\&=-i\left[2\underline{\beta}\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\nabla\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}+\underline{\beta}\cdot\eta\beta\nabla\frac{1}{\eta\beta}+\nabla\cdot\underline{\beta}\right](\sqrt{\eta}\,\psi)\\&+\left\{\eta\beta\left(\nabla\frac{1}{\eta\beta}\right)\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\nabla\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}+\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\nabla\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}\right)^2+\nabla\cdot\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\nabla\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}\right\}(\sqrt{\eta}\,\psi).\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist ziemlich kompliziert, weshalb man nicht erwarten würde, daß er verschwindet. Man kann jedoch durch Einsetzen des Wertes $\nabla\cdot\underline{\beta}$ von (14) leicht beweisen, daß die eckige Klammer identisch verschwindet. Meine Behauptung wird also stimmen, wenn auch die krumme Klammer verschwindet. Diese Bedingung drückt man leicht in der Gleichung

$$\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\nabla\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}\right)\cdot\left(\eta\beta\nabla\frac{1}{\eta\beta}\right)+\frac{\alpha}{\sqrt{\eta}}\Delta\frac{\sqrt{\eta}}{\alpha}=0\quad(16)$$

aus, welche drei Größen zu enthalten scheint. Durch die Substitutionen

$$\left.\begin{aligned}w&=\sqrt{\frac{c}{\eta}}=\frac{1}{\sqrt{\varrho}}\\m&=\frac{\sqrt{c}}{\alpha}\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

können nun dieselben auf zwei Größen reduziert werden. Man bekommt so anstatt (16) einfach:

$$\frac{\Delta w}{w}=\frac{\Delta m}{m}.\quad(18)$$

Da $w$ und nicht $m$ $\eta$ enthält, gilt $w$ als unbekannte und $m$ als bekannte Funktion.

Mit gegebener rechter Seite hat (18) offenbar viele Lösungen. Zum Beispiel ist $w=m$ immer eine Lösung. Das führt aber auf $\eta=\alpha^2$, ein vielleicht etwas starker Eingriff, wenn das vorgegebene $\eta$ nur wenig schwankt. Als zweites Beispiel sagen wir, daß sich $\sqrt{c}$ verhält wie

$$\sqrt{c}=a+br,$$

wo $a$ und $b$ Konstante und $r$ die Entfernung des Aufpunktes von 0 sind. Dann sind die Strahllinien radial, $\alpha=r$ und $\Delta m=0$. Deswegen stellt für $w$ in Gl. (18) jede harmonische Funktion eine Lösung dar. Nehmen wir an, $w=\text{const}$, dann wird auch $\varrho=\text{const}$.

Doch braucht man im Rahmen dieser Annäherung (18) gar nicht zu lösen, da für alle solche Lösungen (9) die Wellenfunktion ist. (9) ist daher die richtige Lösung für ein Problem, das etwas vom Vorgegebenen abweicht. So weit wir eine Analogie machen dürfen, haben wir im optischen Sinne eine willkürliche Änderung der Permeabilität eingeführt und dann die Dielektrizitätskonstante so gewählt, daß der vorgegebene Brechungsindex besteht. Der Wellenwiderstand wird aber derart abgeändert, daß Spiegelungen nicht stattfinden.

Die nötigen Werte $w$ hängen von der Lage des Quellpunktes 0 ab, d.h. die Abänderung des Systems muß für jeden leuchtenden Punkt anders sein. Das stört aber wenig, da man sie sowieso nicht auszurechnen braucht.

Bevor wir diese Näherungsfunktion (9) auf Beugungsprobleme anwenden, suchen wir etwaige Reziprozitätsrelationen und fragen auch nach der Bedeutung $\psi$. Nun ist der komplexe Leistungsstromvektor (POYNTING-Vektor in der Optik) durch

$$\underline{\tilde{N}} = \not{p}\,\underline{\mathring{q}}^* = \not{p}\left(-\frac{1}{j\beta\eta}\nabla\not{p}\right)^* = \sqrt{\eta}\,\psi\left(-\frac{1}{j\beta\eta}\nabla\left(\sqrt{\eta}\,\psi\right)\right)^*$$

gegeben. In der Approximation (9) wird der reelle Teil von $\underline{\tilde{N}}$:

$$\underline{N} = \psi\,\psi^*\frac{\nabla L}{\beta} = \psi\,\psi^*\,\underline{\beta}^0, \tag{19}$$

wobei $\underline{\beta}^0$ der Strahleinheitsvektor ist. So ist hier $\psi$ tatsächlich die Amplitude innerhalb unserer Approximation.

Nun seien $a$ und $b$ zwei feste Punkte und $F_a$ und $F_b$ die exakten Ausdrücke $\psi = \frac{1}{\sqrt{\eta}}\not{p}$ für zwei Wellen, die von $a$ und $b$ ausströmen. Sie unterliegen beide der Gl. (5) in allen Punkten außer $a$ und $b$. Wir schneiden $a$ und $b$ mittels kleiner Kugeln aus dem betrachteten Bereich und verfahren wie üblich, um den Reziprozitätssatz der GREENschen Funktion zu beweisen. Wir gelangen dann zur Gleichung

$$\frac{1}{\beta(a)}F_b(a)\int_a \nabla F_a \cdot d\underline{S} = \frac{1}{\beta(b)}F_a(b)\int_b \nabla F_b \cdot d\underline{S}.$$

Wenn wir Einheitsquellenstärken einsetzen, so sind die zwei Integrale gleich $4\pi$, da in der unmittelbaren Nähe der zwei ausgeschnittenen Punkte die zwei Wellenamplituden unendlich wie $\frac{\varepsilon^{-j\beta r}}{r}$ werden. Tun wir das, so haben wir den Reziprozitätssatz:

$$\beta(b)\,F_b(a) = \beta(a)\,F_a(b). \tag{20}$$

Dies ist eine gewisse Abweichung vom Üblichen, da $F$ nicht einfach Druck darstellt.

Wie steht es nun mit den Näherungsfunktionen, wenn die exakten GREENschen Funktionen sich reziprok verhalten? Dies ist ein Satz der geometrischen Akustik (Optik), der auf ganz andere Weise bewiesen werden muß.

Nehmen wir wieder zwei Punkte $a$ und $b$ und verbinden sie mit einer geometrischen Strahllinie (FERMAT-Linie) $C$. Die Schall-(Licht)-wegfunktion oder das *Eikonal* zwischen zwei beliebigen Punkten sei $L$. Dann ist $\nabla_a L$ der Vektor $\underline{\beta}$ der Fig. 2. Wir führen nun bei $b$ einen kleinen Vektor $t$ senkrecht auf $C$ ein und betrachten ein neues *Eikonal* $C'$, das das Ende von $t$ mit $a$ verbindet. Die tangentiale Verlängerung um das Maß $\beta(a)$ dieses neuen Strahles heiße $\beta'$. Da $\underline{\beta}$ und $\underline{\beta}'$ nur wenig voneinander verschieden sind, und da ihre Längen gleich sind, so steht $\underline{\varepsilon} = \underline{\beta}' - \underline{\beta}$ auf dem Eikonal $C$ bei $a$ senkrecht. Daher ist $\varepsilon/\beta$ die Winkelverschiebung bei $a$, verursacht von der Punktverschiebung $\underline{t}$ bei $b$. Der Vektor $\underline{\varepsilon}$ ist durch die Formel

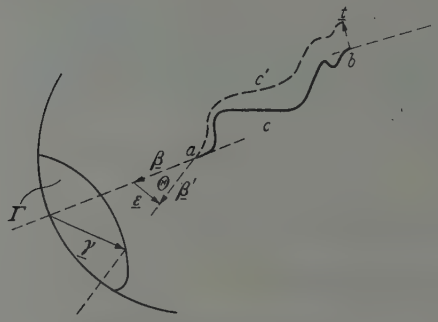


Fig. 2. Verschiebung einer FERMAT-Linie

$$\underline{\varepsilon} = (\underline{t} \cdot \nabla_b)(\nabla_a L) \qquad (21)$$

gegeben.

Nun führen wir um $a$ und $b$ zwei neue Koordinatensysteme, $S_a$ und $S_b$, ein, welche so orientiert sind, daß ihre dritte Achse die Strahllinie $C$ tangentiell berührt. In der Funktion $L$ beziehen wir das eine Koordinatentripel auf $S_a$ und das andere auf $S_b$. Ferner drücken wir $\underline{\varepsilon}$ mittels $S_a$ und $\underline{t}$ mittels $S_b$ aus. Dann wird die Diade $\nabla_a \nabla_b L$ in Tensorschreibweise:

$$\nabla_a \nabla_b L \to \frac{\partial^2 L}{\partial a_i \partial b_j} = U_{ij} \ldots i, j = 1, 2, 3, \qquad (22)$$

wo $a_i$, $b_i$ die Koordinaten in $S_a$, $S_b$ sind. Weiter wird (21):

$$\varepsilon_i = U_{ij} t_j, \qquad (23)$$

wo $t_i$ mittels $S_b$ berechnet ist. In $S_a$ besitzt aber $\underline{\varepsilon}$ nur die ersten zwei Komponenten, und dasselbe gilt für $\underline{t}$ in $S_b$. Deshalb brauchen wir in der obigen Formel nur $i, j = 1, 2$ zu setzen.

In Matrizenform wird (23):

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \end{bmatrix}. \qquad (24)$$

Nun transformieren wir das Koordinatensystem $S_b$ mittels einer orthogonalen Transformation in den ersten zwei Komponenten:

$$\begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{t}_1 \\ \bar{t}_2 \end{bmatrix}. \tag{25}$$

Dann wird (24):

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{U}_{11} & \bar{U}_{12} \\ \bar{U}_{21} & \bar{U}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{t}_1 \\ \bar{t}_2 \end{bmatrix}, \tag{26}$$

wo

$$\begin{bmatrix} \bar{U}_{11} & \bar{U}_{12} \\ \bar{U}_{21} & \bar{U}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix}. \tag{27}$$

Wie man nun leicht beweisen kann, ist es immer möglich, die orthogonale $d_{ij}$ so zu wählen, daß die Matrize $\bar{U}_{ij}$ symmetrisch ist. Auf diese Weise werden wir

$$\bar{U}_{ij} = \bar{U}_{ji} \tag{28}$$

erhalten.

Nun führen wir wieder für beide Systeme $S_a$, $S_b$ eine gleichzeitige Transformation in den ersten zwei Komponenten unter Benutzung der gleichen orthogonalen Matrize aus. Wir bekommen dabei Systeme $S'_a$, $S'_b$ mittels:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{12} \\ d'_{21} & d'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2 \end{bmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} \bar{t}_1 \\ \bar{t}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{12} \\ d'_{21} & d'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{bmatrix}. \tag{29}$$

Diese Gleichung transformiert (26) zu:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U'_{11} & U'_{12} \\ U'_{21} & U'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{bmatrix} \tag{30}$$

worin

$$\begin{bmatrix} U'_{11} & U'_{12} \\ U'_{21} & U'_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{21} \\ d'_{12} & d'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{U}_{11} & \bar{U}_{12} \\ \bar{U}_{21} & \bar{U}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d'_{11} & d'_{12} \\ d'_{21} & d'_{22} \end{bmatrix}. \tag{31}$$

Das obige ist eine gewöhnliche orthogonale Matrizentransformation, von der wir wissen, daß sie die Hauptachsentransformation sein kann. Das bedeutet, daß (30)

$$\begin{bmatrix} \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t'_1 \\ t'_2 \end{bmatrix} \tag{32}$$

wird. Ferner wird:

$$AB = \begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{vmatrix}, \tag{33}$$

da alle Transformationsmatrizen Determinanten besitzen, welche gleich Eins sind. Wenn man nun $t^2 = t_1^2 + t_2^2$ konstant hält, dann schneiden die Vektoren $\underline{\beta}'$ ein Flächenstück $\Gamma$ der Einheitskugel um $a$ aus. Der

Vektor $\underline{\gamma}$ steht bei $a$ senkrecht auf $C$, da $\Theta$ klein ist und

$$\underline{\gamma} = \frac{1}{\beta(a)}\,\underline{\varepsilon}. \tag{34}$$

Drücken wir nun $t_1$, $t_2$ als

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= t\cos\Phi \\ t_2 &= t\sin\Phi \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

aus, so finden wir für die Komponenten von $\underline{\gamma}$ bei $a$ in $S'_a$:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{\beta(a)}\,A\,t\cos\Phi \\ \gamma_2 &= \frac{1}{\beta(a)}\,B\,t\sin\Phi. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Dieses sind die parametrischen Gleichungen einer Ellipse mit dem Flächeninhalt:

$$\Gamma = \frac{t^2}{\beta^2(a)}\,\pi AB. \tag{37}$$

$\Gamma$ ist also der Raumwinkel, der bei $a$ beschrieben wird, wenn $b$ in einem Kreis vom Radius $t$ umläuft. Gleichzeitig beschreibt $b$ eine Figur mit dem Flächeninhalt $\pi t^2$ und deswegen ist unsere Funktion $\alpha$ durch

$$\alpha_a^2(b) = \frac{\pi t^2}{\Gamma}\,\frac{\beta^2(a)}{AB} = \frac{\beta^2(a)}{\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 L}{\partial a_1\,\partial b_1} & \frac{\partial^2 L}{\partial a_1\,\partial b_2} \\ \frac{\partial^2 L}{\partial b_2\,\partial a_1} & \frac{\partial^2 L}{\partial a_2\,\partial b_2} \end{vmatrix}} \tag{38}$$

gegeben. Da die Determinante sich bei Vertauschung von $a$ und $b$ nicht ändert, haben wir:

$$\frac{1}{\beta(a)}\,\alpha_a(b) = \frac{1}{\beta(b)}\,\alpha_b(a). \tag{39}$$

Nennen wir nun $G_a(b)$ und $G_b(a)$ die angenäherten GREENschen Funktionen, die dann mittels:

$$\left.\begin{aligned} G_a(b) &= \frac{\varepsilon^{-jL_{ab}}}{\alpha_a(b)} \\ G_b(a) &= \frac{\varepsilon^{-jL_{ba}}}{\alpha_b(a)} \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

gegeben sind, so haben wir wegen (39) und wegen $L_{ab} = L_{ba}$:

$$\beta(a)\,G_a(b) = \beta(b)\,G_b(a), \tag{41}$$

also dieselbe Relation wie für $F$.

Damit ist die Grundlage für die näherungsweise Anwendung der allgemeinen KIRCHHOFFschen Formeln für inhomogene Medien gelegt.

Zur Erläuterung denke man an eine Welle $f$, die auf einer geschlossenen Fläche $S$ bekannt ist. Beide $f$ und eine GREENsche Funktion $F_a$ genügen der Wellengleichung (5) außer in dem Punkte $a$, welcher von der Fläche umfaßt ist. Wir können dann in der üblichen Weise die Formel

$$f(a) = \frac{1}{4\pi}\beta(a)\int_S \left[\sqrt{\eta}\,F_a\frac{1}{\eta\beta}\nabla(\sqrt{\eta}\,f) - \sqrt{\eta}\,f\frac{1}{\eta\beta}\nabla(\sqrt{\eta}\,F_a)\right]\cdot d\underline{S} \quad (42)$$

berechnen. Dies ist die exakte KIRCHHOFsche Formel. Für $F$ machen wir eine Annäherung, indem wir es durch $G$ ersetzen, wonach (42)

$$f(a) = \frac{1}{4\pi}\beta(a)\int_S \left[\sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL}}{\alpha_a}\frac{1}{\eta\beta}\nabla(\sqrt{\eta}\,f) - \sqrt{\eta}\,f\frac{1}{\eta\beta}\nabla\left(\sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL}}{\alpha_a}\right)\right]\cdot d\underline{S} \quad (43)$$

wird. Hier ist $L$ der Schall-(Licht) weg vom Aufpunkt $a$ zum Integrationspunkt auf $S$. $\alpha_i$ bezieht sich auf $a$ als Zentrum.

Im Falle, daß die einfallende Welle $f$ von einem Quellpunkte $a_0$ ausströmt, können wir die gleiche Annäherung verwenden.

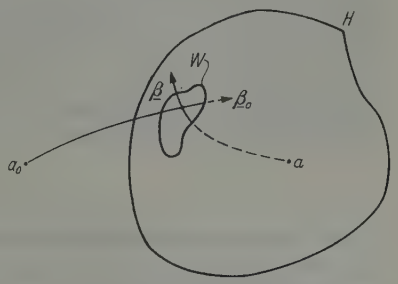


Fig. 3. Strahlen durch ein Fenster

Wie in Fig. 3 dargestellt ist, denken wir uns einen Aufpunkt $a$ von einem Quellpunkt $a_0$ mittels einer undurchsichtigen Hülle $H$, in welcher sich ein Fenster $W$ befindet, abgeschirmt. Dann wird, wie man leicht sieht, ungefähr:

$$\left.\begin{aligned} f(a) = \frac{1}{4\pi}\beta(a)\int_W \Bigg[&\sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL}}{\alpha}\frac{1}{\eta\beta}\nabla\left(\sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL_0}}{\alpha_0}\right) - \\ &- \sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL_0}}{\alpha_0}\frac{1}{\eta\beta}\nabla\left(\sqrt{\eta}\,\frac{\varepsilon^{-jL}}{\alpha}\right)\Bigg]\cdot d\underline{S}, \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

wo $\alpha$, $\alpha_0$, $L$, $L_0$ die angegebenen Werte am Fenster bezüglich der Zentren $a$ und $a_0$ sind.

Für ganz kurze Wellen (Optik) kann man auch die Gradienten $\nabla\varepsilon^{-jL}$ als viel stärker als alle anderen betrachten und (44) weiter durch

$$f(a) = \frac{-j}{4\pi}\beta(a)\int_W \frac{\varepsilon^{-j(L+L_0)}}{\beta\alpha\alpha_0}(\underline{\beta}_0 - \underline{\beta})\cdot d\underline{S} \quad (45)$$

approximieren.

Die letzte Formel ist gerade diejenige, die man intuitiv bei einem Beugungsproblem benutzen würde, und zweifellos auch schon vielfach benutzt hat. Jedoch hoffe ich, die Implikationen dieser Approximation schärfer beleuchtet zu haben.

Dr. W. R. MACLEAN,
Polytechnic Institute of Brooklyn, 85 Livington Street, Brooklyn 1, N.Y., USA

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 340—347 (1955)

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

# Über die Orientierung strahlender Dipole in Kristallen niedriger Symmetrie

Von

K.-H. Hellwege

*(Eingegangen am 29. September 1955)*

In Kristallen von rhombischer und höherer Symmetrie folgt die Orientierung der strahlenden Dipole, d.h. die Polarisation der Spektrallinien, bereits aus den früher mitgeteilten Auswahlregeln. In monoklinen und triklinen Kristallen dagegen ist die Kenntnis der Eigenfunktionen selbst erforderlich. Es wird bewiesen, daß bei gerader Elektronenzahl magnetische Dipole in kristallinen Salzen der Seltenen Erden in festen Richtungen des Gitters bzw. der monoklinen Ebene liegen.

## 1. Einleitung

Die von Einkristallen absorbierten oder emittierten Spektrallinien sind oft polarisiert, d. h. die ihnen als Strahlungsquellen korrespondenzmäßig zugeordneten elektrischen oder magnetischen Dipole* haben eine wohldefinierte Orientierung im Kristallgitter. Diese kann aus Polarisationsmessungen experimentell bestimmt werden, wenn man sicher ist, daß das von außen meßbare Strahlungsfeld nicht etwa eine Überlagerung von Strahlungsfeldern verschieden orientierter Dipole gleicher Frequenz darstellt**. Solche Fälle sollen im folgenden, da sie sich auf den Fall einer Schar von im Gitter gleich orientierten Dipolen zurückführen lassen, nicht berücksichtigt werden (sie sind in einer früheren, ohne quantentheoretische Methoden durchgeführten Arbeit [2] mit enthalten).

Wir setzen also im folgenden voraus, daß die einer Spektrallinie zugeordneten Dipole alle die gleiche Orientierung im Gitter haben, und zwar soll der experimentell weitaus wichtigste Fall behandelt werden, daß die Strahlungsprozesse in bestimmten Atomionen des Gitters lokalisiert sind, wie es z.B. bei den Salzen der Seltenen Erden oder der Elemente der Eisenreihe und anderen der Fall ist. Das gibt die Möglich-

* Quadrupolstrahlung ist bisher nicht nachgewiesen und wird deshalb hier nicht berücksichtigt.

** Beispiel: Im kubischen Chromalaun sitzen vier energetisch gleichwertige Cr-Ionen auf den vier dreizähligen Raumdiagonalen eines Würfels. Die absorbierenden Dipole des Cr-Spektrums liegen parallel oder senkrecht zu diesen Achsen, die Strahlungsfelder sind anisotrop. Die Überlagerung der Intensitäten der vier Strahlungsfelder erst ergibt ein isotropes Strahlungsfeld des kubischen Kristalls.

keit, den in früheren Arbeiten benutzten Rechenmechanismus ohne Änderung zu übernehmen. Unter der Symmetrie wird dabei immer die Punktsymmetrie des elektrischen Kristallfeldes am Ort des strahlenden Ions verstanden.

In den Fällen der rhombischen, wirteligen und kubischen Symmetrieklassen erledigt sich die Frage nach der Orientierung der Dipole bereits automatisch bei der Ableitung der Auswahlregeln für strahlende Übergänge [3], [4], [5] zwischen zwei einfachen* Zuständen: Bei rhombischer Symmetrie schwingt jeder Dipol parallel zu einer der drei Kristallachsen. Bei wirteliger Symmetrie gibt es zwei Fälle: der Dipol schwingt entweder in der Hauptachse oder er rotiert mit konstanter Länge in der auf der Hauptachse senkrechten Ebene. Diese beiden Fälle sind als $\pi$- und $\sigma$-Komponenten aus der Theorie des ZEEMAN-Effektes bekannt, d.h. sie kommen nicht nur in Kristallfeldern, sondern auch in homogenen äußeren Feldern vor. Fallen infolge Entartung mehrere Übergänge zusammen, so addieren sich einfach die Intensitäten der zugehörigen Strahlungsfelder.

Der kubische Fall kann auf den wirteligen zurückgeführt werden, indem zunächst eine der 4-zähligen oder 3-zähligen Achsen als allein vorhanden behandelt wird. Zu dieser Achse existieren $\pi$- und $\sigma$-Komponenten. Beim Übergang zur kubischen Symmetrie bekommen dann mehrere derartige voneinander unabhängige Komponenten infolge der Entartung dieselbe Frequenz und das Strahlungsfeld wird isotrop.

In den Fällen niedrigerer, d.h. monokliner oder nur trikliner Symmetrie dagegen wird durch die Auswahlregeln für die strahlenden Übergänge die Orientierung der Dipole im Kristallgitter nur unvollständig oder gar nicht gegeben. Deshalb sollen diese Fälle im folgenden näher untersucht werden.

## 2. Der mathematische Formalismus

Wir entwickeln den Zustand $U_i$ des vom Kristallfeld gestörten Ions nach den Zuständen $\psi_{\gamma JM}$ des ungestörten Ions:

$$U_i = \sum_{\gamma} \sum_{J} \sum_{M} a^i_{\gamma JM} \psi_{\gamma JM} \,. \tag{1}$$

Dabei mißt $J$ den Betrag, $M$ die $z$-Komponente des gesamten Drehimpulses $\vec{J}$, $\gamma$ die Eigenwerte aller mit den Operatoren $\vec{J}^2$ und $\vec{J}_z$ vertauschbaren Operatoren. Zu den $\gamma$ gehören z.B. die $l_i$ und $j_i$ der einzelnen Elektronen sowie die Energieeigenwerte. Zu summieren ist über alle

* Zur Frage der Definition der hier benutzten „einfachen" Zustände bei Entartung vgl. [3].

Zustände $\psi_{\gamma J M}$. In manchen unten angegebenen Fällen genügt es bereits, die Kristallzustände (1) nur in nullter Näherung zu betrachten, d.h. die Summation nur über $M$ zu erstrecken:

$$u_i = \sum_M a^i_{\gamma J M} \psi_{\gamma J M} \qquad (M = J, J-1, \ldots, -J). \tag{2}$$

In diesen speziellen Zuständen sind die Werte von $\gamma$ und $J$ noch dieselben wie im freien Ion, nur $M$ existiert nicht mehr. An seine Stelle treten die von der Symmetrie des Kristallfeldes verlangten Kristallquantenzahlen [3], die in den Zuständen (1) allein existieren. Auch die Auswahl der in den Reihen (1) und (2) wirklich mit nichtverschwindenden Koeffizienten vorkommenden $\psi_{\gamma J M}$ wird von der Symmetrie bestimmt, vgl. [3]. Alles im folgenden über die $U_i$ Gesagte gilt ebenso auch für die $u_i$.

Da das Kristallfeld als rein elektrisch vorausgesetzt werden kann, ist mit einem Zustand $U_i$ stets der Zustand

$$U_i' = \sum_\gamma \sum_J \sum_M a^i_{\gamma J-M} \psi_{\gamma J-M} \tag{3}$$

mit

$$a_{\gamma J-M} = (-1)^{M+j-l} a^{i*}_{\gamma J M} \tag{4}$$

entartet (KRAMERSsche Entartung, vgl. [6]), wobei

$$l = \sum_r l_r, \qquad j = \sum_r j_r \tag{5}$$

die Summe der Bahn- bzw. Gesamtdrehimpulse der einzelnen Elektronen im Zustand $\psi_{\gamma J M}$ ist. $(-1)^l$ hat entweder den Wert 0 oder 1 und bestimmt die Parität des Zustandes $\psi_{\gamma J M}$. $l$ und $j$ hängen von $M$ nicht ab.

Ist speziell $U_i$ einfach, so sind $U_i$ und $U_i'$ identisch, d.h. $U_i$ hat die Form

$$U_i = \sum_\gamma \sum_J \sum_{M \geq 0} \left(a^i_{\gamma J M} \psi_{\gamma J M} + (-1)^{M+j-l} a^{i*}_{\gamma J M} \psi_{\gamma J M}\right). \tag{6}$$

In triklinen und monoklinen Feldern ist das bei Ionen mit gerader Elektronenzahl immer der Fall. Hat dagegen das Ion eine ungerade Elektronenzahl, so sind alle Niveaus zweifach entartet und es fallen immer mehrere strahlende Übergänge zusammen. Aus diesem Grunde beschränken wir die folgenden Überlegungen auf Systeme mit *gerader* Elektronenzahl.

Der dem Übergang von einem Zustand $U_k$ nach einem Zustand $U_i$ zugeordnete strahlende Dipol wird definiert durch Matrixelemente der Vektorkomponenten $T_q$ ($T_z$, $T_x$, $T_y$ oder $T_z$, $T_x \pm i T_y$):

$$(U_i, T_q U_k) = \sum_{\gamma, J, M} \sum_{\gamma' J' M'} a^{i*}_{\gamma J M} a^k_{\gamma' J' M'} (\psi_{\gamma J M}, T_q \psi_{\gamma' J' M'}). \tag{7}$$

Dabei steht der Vektor $\mathfrak{T}$ entweder für das elektrische Dipolmoment $\mathfrak{P}$ oder das magnetische Dipolmoment $\mathfrak{M}$. In beiden Fällen verschwinden alle Matrixelemente mit Ausnahme der folgenden:

*Für* $J' = J$:

$$\left.\begin{aligned}(\psi_{\gamma J M}, T_{\pm}\psi_{\gamma' J M\mp 1}) &= e^{i\delta}\, T(\gamma J, \gamma' J)\sqrt{(J \pm M)(J \mp M + 1)}\\ (\psi_{\gamma J M}, T_z \psi_{\gamma' J M}) &= T(\gamma J, \gamma' J)\cdot M.\end{aligned}\right\} \quad (8')$$

*Für* $J' = J + 1$:

$$\left.\begin{aligned}(\psi_{\gamma J M}, T_{\pm}\psi_{\gamma' J+1 M\mp 1}) &= \pm e^{i\delta}\, T(\gamma J, \gamma' J+1)\sqrt{(J \mp M+1)(J \mp M+2)}\\ (\psi_{\gamma J M}, T_z \psi_{\gamma' J+1 M}) &= T(\gamma J, \gamma' J+1)\sqrt{(J+1)^2 - M^2}.\end{aligned}\right\} \quad (8'')$$

*Für* $J' = J - 1$:

$$\left.\begin{aligned}(\psi_{\gamma J M}, T_{\pm}\psi_{\gamma' J-1 M\mp 1}) &= \mp e^{i\delta}\, T(\gamma J, \gamma' J-1)\sqrt{(J \pm M)(J \pm M - 1)}\\ (\psi_{\gamma J M}, T_z \psi_{\gamma' J-1 M}) &= T(\gamma J, \gamma' J-1)\sqrt{J^2 - M^2}.\end{aligned}\right\} \quad (8''')$$

Dabei steht abgekürzt

$$\left.\begin{aligned}T_+ &= T_x + i T_y\\ T_- &= T_x - i T_y\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

und die zunächst willkürliche Phase $e^{i\delta}$ ist definiert durch

$$(J_x \pm i J_y)\,\psi_{\gamma J M} = e^{i\delta}\,\hbar\sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)}\cdot \psi_{\gamma J M\pm 1}. \quad (10)$$

Wir müssen $e^{i\delta} = -1$ festsetzen, da nur dann die Beziehungen (4) gelten. Die komplexen Zahlen $T(\gamma J, \gamma' J')$ hängen von $M$ nicht mehr ab, wohl aber von $J, J'$ und den unter $\gamma, \gamma'$ zusammengefaßten Größen wie den $n_r$, $l_r$ usw., sowie vom Kopplungstyp. Sie bilden eine hermitesche Matrix

$$T(\gamma J, \gamma' J') = T(\gamma' J', \gamma J)^*. \quad (11)$$

Zwischen den Matrixelementen (8) gelten für alle vorkommenden $M$ die Beziehungen

$$(\psi_{\gamma J-M}, T_z \psi_{\gamma' J'-M}) = -(-1)^{J-J'}(\psi_{\gamma J M}, T_z \psi_{\gamma' J' M}) \quad (12)$$

$$(\psi_{\gamma J-M}, T_- \psi_{\gamma' J'-M+1}) = (-1)^{J-J'}(\psi_{\gamma J M}, T_+ \psi_{\gamma' J' M-1}). \quad (13)$$

In diesen Formeln (8') bis (13) sind die Auswahlregeln

$$J' = J, J \pm 1 \quad (14)$$

$$\left.\begin{aligned}M' &= M \quad \text{für} \quad T_z\\ M' &= M \mp 1 \quad \text{für} \quad T_\pm\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

implizit enthalten.

### 3. Atome mit gerader Elektronenzahl in triklinen und monoklinen Feldern

In diesen Fällen sind nach [3] alle Zustände einfach. Sie haben also die Form (6), wobei $M, j, l$ ganze Zahlen sind. In den zunächst behandelten *triklinen* Feldern kommen *alle* $M$-Werte in (6) wirklich vor ($\mu=0, p=1$, vgl. [3]) und (7) wird zu

$$\left.\begin{aligned}(U_i, T_q\, U_k) = \sum_{\gamma, J, M\geq 0}\sum_{\gamma', J', M'\geq 0} \{ & a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M'}\, (\psi_{\gamma J M}, T_q\, \psi_{\gamma' J' M'}) + \\ & + (-1)^{M+j-l}\, a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M'}\, (\psi_{\gamma J -M}, T_q\, \psi_{\gamma' J' M'}) + \\ & + (-1)^{j+j'+M+M'-l-l'} \cdot a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M'}\, (\psi_{\gamma J -M}, T_q\, \psi_{\gamma' J' -M'}) + \\ & + (-1)^{M'+j'-l'} \cdot a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M'}\, (\psi_{\gamma J M}, T_q\, \psi_{\gamma' J' -M'})\}.\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Außerdem können beim Übergang $U_k \to U_i$ alle drei Komponenten $q$ des strahlenden Dipols zugleich von Null verschieden sein. Wir berechnen zunächst diese Komponenten und untersuchen dann die zwischen ihnen etwa bestehenden Phasenbeziehungen. Auf diese Weise ergeben sich Größe und Orientierung des Dipols.

Unter Berücksichtigung von (12) und (15) ergibt sich zunächst

$$\left.\begin{aligned}(U_i, T_z\, U_k) = \sum_{\gamma, J}\sum_{\gamma', J'}\sum_{M\geq 0} & \{a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M} - \\ & - (-1)^{J-J'+j-j'+l-l'}\, a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M}\}\, (\psi_{\gamma J M}, T_z\, \psi_{\gamma' J' M}) \\ & + \sum_{\gamma, J}\sum_{\gamma' J'} (-1)^{j-l}\{a^{i}_{\gamma J 0}\, a^{k}_{\gamma' J' 0} + \\ & + (-1)^{j'-j+l'-l}\, a^{i\,*}_{\gamma J 0}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 0}\}\, (\psi_{\gamma J 0}, T_z\, \psi_{\gamma' J' 0}),\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

dann mit (13) und (15)

$$\left.\begin{aligned}(U_i, T_+\, U_k) = & \sum_{\gamma, J}\sum_{\gamma' J'}\sum_{M\geq 1} a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M-1}\, (\psi_{\gamma J M}\, T_+\, \psi_{\gamma' J' M-1}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'} (-1)^{1+j'-l'+J-J'} \cdot a^{i\,*}_{\gamma J 0}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 1}\, (\psi_{\gamma J 0}, T_-\, \psi_{\gamma' J' 1}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'}\sum_{M\geq 0} (-1)^{1+j+j'-l-l'+J-J'} a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M+1} (\psi_{\gamma J M}\, T_-\, \psi_{\gamma' J' M+1}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'} (-1)^{j'-l'}\, a^{i}_{\gamma J 1}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 0}\, (\psi_{\gamma J 1}, T_+\, \psi_{\gamma J 0})\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

und

$$\left.\begin{aligned}(U_i, T_-\, U_k) = & \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'}\sum_{M\geq 0} a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M+1}\, (\psi_{\gamma J M}, T_-\, \psi_{\gamma' J' M+1}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'} (-1)^{1+j-l+J-J'} \cdot a^{i}_{\gamma J 1}\, a^{k}_{\gamma' J' 0}\, (\psi_{\gamma J 1}, T_+\, \psi_{\gamma' J' 0}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'}\sum_{M\geq 1} (-1)^{1-l-l'+j+j'-J-J'} \cdot a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M-1}\, (\psi_{\gamma J M}, T_+\, \psi_{\gamma' J' M-1}) + \\ & + \sum_{\gamma J}\sum_{\gamma' J'} (-1)^{j-l}\, a^{i}_{\gamma J 0}\, a^{k}_{\gamma' J' 1}\, (\psi_{\gamma J 0}, T_-\, \psi_{\gamma' J' 1}).\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Aus (18) und (19) ergibt sich durch Addition die $x$-Komponente

$$
\begin{aligned}
(U_i, T_x U_k) = \tfrac{1}{2} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} \sum_{M \geq 1} & \{a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M-1} - \\
& - (-1)^z\, a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M-1}\}\, (\psi_{\gamma J M}, T_+ \psi_{\gamma' J' M-1}) + \\
& + \tfrac{1}{2} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} \sum_{M \geq 0} \{a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M+1} - \\
& - (-1)^z \cdot a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M+1}\}\, (\psi_{\gamma J M}, T_- \psi_{\gamma' J' M+1}) + \\
& + \tfrac{1}{2} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} (-1)^{j-l} \{a^{i}_{\gamma J 0}\, a^{k}_{\gamma' J' 1} - \\
& - (-1)^z \cdot a^{i\,*}_{\gamma J 0}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 1}\}\, (\psi_{\gamma J 0}, T_- \psi_{\gamma' J' 1}) + \\
& + \tfrac{1}{2} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} (-1)^{j-l'} \{a^{i\,*}_{\gamma J 1}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 0} - \\
& - (-1)^z\, a^{i}_{\gamma J 1}\, a^{k}_{\gamma' J' 0}\}\, (\psi_{\gamma J 1}, T_+ \psi_{\gamma' J' 0})
\end{aligned}
\qquad (20)
$$

und durch Subtraktion die $y$-Komponente

$$
\begin{aligned}
(U_i, T_y U_k) = \frac{1}{2i} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} \sum_{M \geq 1} & \{a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M-1} + \\
& + (-1)^z\, a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M-1}\} \cdot (\psi_{\gamma J M}, T_+ \psi_{\gamma' J' M-1}) - \\
& - \frac{1}{2i} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} \sum_{M \geq 0} \{a^{i\,*}_{\gamma J M}\, a^{k}_{\gamma' J' M+1} + \\
& + (-1)^z\, a^{i}_{\gamma J M}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' M+1}\}\, (\psi_{\gamma J M}, T_- \psi_{\gamma' J' M+1}) - \\
& - \frac{1}{2i} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} (-1)^{j-l} \{a^{i}_{\gamma J 0}\, a^{k}_{\gamma' J' 1} + \\
& + (-1)^z\, a^{i\,*}_{\gamma J 0}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 1}\}\, (\psi_{\gamma J 0}, T_- \psi_{\gamma' J' 1}) + \\
& + \frac{1}{2i} \sum_{\gamma J} \sum_{\gamma' J'} (-1)^{j'-l'} \{a^{i\,*}_{\gamma J 1}\, a^{k\,*}_{\gamma' J' 0} + \\
& + (-1)^z\, a^{i}_{\gamma J 1}\, a^{k}_{\gamma' J' 0}\}\, (\psi_{\gamma J 1}, T_+ \psi_{\gamma' J' 0})
\end{aligned}
\qquad (21)
$$

mit

$$
z = j - j' + l - l' + J - J'. \qquad (20'),\ (21')
$$

Wir betrachten jetzt zunächst den Spezialfall, daß es bereits genügt, statt der Zustände $U_i$ die Zustände $u_i$ nullter Näherung (2) zu benutzen.

Dies ist z.B. bei der *magnetischen Dipolstrahlung* der Salze der *Seltenen Erden* der Fall. Denn da hier die Kristallfeldaufspaltung klein gegen die Multiplettaufspaltung ist, unterscheiden sich die wahren Kristallzustände nur wenig von den Zuständen $u_i$ nullter Näherung. Da die magnetische Dipolstrahlung im freien Ion erlaubt ist, macht man also keinen großen Fehler, wenn man ihr Übergangsmoment im Kristall mit den $u_i$ berechnet*.

* Die *elektrische* Dipolstrahlung der Seltenen Erden wird weiter unten diskutiert. Sie ist im freien Ion aus Paritätsgründen verboten [9].

Wir haben also in (17), (20), (21) nur über $M$ zu summieren, die Summation über $\gamma, J, \gamma', J'$ aber fortzulassen und dem Zustand $u_i$ feste Werte $\gamma$ und ein festes $J$, dem Zustand $u_k$ feste $\gamma'$ und ein festes $J'$ zuzuordnen. Da magnetische Dipolübergänge nur Zustände gleicher Parität verbinden, ist

$$\left.\begin{aligned}(-1)^{l-l'} &= 1\\ (-1)^{z} &= (-1)^{j-j'+J-J'}\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die geschweiften Klammern in (17) und (20) sind imaginär, wenn sie in (21) reell sind und umgekehrt. Alle rechts in (17), (20), (21) vorkommenden Matrixelemente sind nach (8) reell bis auf den allen *gemeinsamen* komplexen Faktor

$$T(\gamma J, \gamma' J') = |T(\gamma J, \gamma' J')| \cdot e^{i\tau(\gamma J, \gamma' J')}. \tag{23}$$

Da dieser Faktor von $M$ nicht abhängt, kann er ausgeklammert werden und man erhält schließlich

$$\left.\begin{aligned}(u_i, M_z u_k) &= i^{z+1} \cdot R_z^{ik} |T(\gamma J, \gamma' J')| \cdot e^{i\tau(\gamma J, \gamma' J')}\\ (u_i, M_x u_k) &= i^{z+1} R_x^{ik} \cdot |T(\gamma J, \gamma' J')| \cdot e^{i\tau(\gamma J, \gamma' J')}\\ (u_i, M_y u_k) &= i^{z+1} \cdot R_y^{ik} \cdot |T(\gamma J, \gamma' J')| \cdot e^{i\tau(\gamma J, \gamma' J')},\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

wobei $R_x^{ik}, R_y^{ik}, R_z^{ik}$ reelle positive oder negative Amplituden sind, die sich durch die Summation über $M$ und $M'$ ergeben. Die drei Komponenten sind also *in Phase*, d.h. der strahlende magnetische Dipol liegt fest in einer bestimmten Kristallrichtung, die durch das Verhältnis $R_x^{ik}:R_y^{ik}:R_z^{ik}$ gegeben ist.

Geht man jetzt von triklinen Feldern zu *monoklinen* über, so ergeben sich folgende Änderungen [3]: In den Zuständen $U_i$ kommen nicht mehr alle $\psi_{\nu J M}$ vor, sondern nur noch entweder solche mit geraden $M$ ($\mu = 0$) oder solche mit ungeraden $M$ ($\mu = 1$). Daraus folgt, daß ein Übergang (bei $\Delta\mu = 0$) *nur* für $M_z$ oder (bei $\Delta\mu = \pm 1$) *nur* für $M_x$ und $M_y$ zugleich erlaubt ist [3], [4]. Es liegt also der strahlende Dipol entweder in der zweizähligen Hauptachse ($R_x^{ik} = R_y^{ik} = 0$) oder senkrecht dazu in der monoklinen Ebene ($R_z^{ik} = 0$). Hier liegt er aber wieder fest in einer bestimmten, durch das Verhältnis $R_y^{ik}:R_x^{ik}$ gegebenen Richtung. Das folgt einfach daraus, daß bei einem Übergang mit $\Delta\mu = \pm 1$, d.h. zwischen einem Zustand mit allen geraden und einem Zustand mit allen ungeraden Werten von $M$ *alle* in (20) und (21) rechts angeschriebenen Übergänge wirklich vorkommen. Es ändert sich also gegenüber dem triklinen Fall an der Beweisführung nichts*.

* Erst im drei- und höherzähligen Feld kommen in (20), (21) rechts nur noch entweder die $T_+$- oder die $T_-$-Komponenten vor, d.h. die Dipole drehen in der auf der Hauptachse senkrechten Ebene.

Tatsächlich sind in den Spektren monokliner Europiumsalze auch magnetische Dipole in festen Richtungen innerhalb der monoklinen Ebene beobachtet worden [7], [8].

Die hier für *magnetische Dipolstrahlung* bewiesenen Gesetzmäßigkeiten gelten genau so für *elektrische Dipolstrahlung* in allen den Fällen, in denen die $U_i$ durch die $u_i$ ersetzt werden können.

Bei den Salzen der *Seltenen Erden* ist das nach VAN VLECK [9] jedoch nicht der Fall. Hier wäre vielmehr in den Gln. (19), (20), (21) auch die Summation über $\gamma, J, \gamma', J'$ durchzuführen, d.h. es müßten die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen $T(\gamma J, \gamma' J')$ bekannt sein, speziell ihr Zusammenhang mit der speziellen Form (3), (4) der zu $U_i$ KRAMERS-konjugierten Funktion $U_i'$. Wir beschränken uns jedoch an dieser Stelle auf den Hinweis, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit auch elektrische Dipole in festen Richtungen der monoklinen Ebene von Europiumsalzen beobachtet worden sind [8].

## Literatur

[1] CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The Theory of atomic spectra. Cambridge 1951. — [2] HELLWEGE, K.-H.: Z. Physik **121**, 588 (1943). — [3] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 95, 357 (1948). — [4] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 127 (1948). — [5] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 150 (1948). — [6] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 143 (1948). — [7] HELLWEGE, K.-H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 62 (1951). — [8] HELLWEGE, K.-H., u. W. SCHRÖCK-VIETOR: Z. Physik **138**, 449 (1954). — [9] VLECK, J. H. VAN: J. Phys. Chem. **41**, 67 (1937).

Professor Dr. K.-H. HELLWEGE, Darmstadt,
Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 348—356 (1955)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

# Negative Photoeffekte in Halbleitern

Von

F. Stöckmann

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 20. Oktober 1955)*

Werden in einem Halbleiter optisch Minoritätsträger von Störstellen abgespalten, so resultiert daraus eine *Abnahme* der elektrischen Leitfähigkeit (negativer Photoeffekt), falls diese Minoritätsträger hinreichend schnell mit freien Majoritätsträgern rekombinieren. Eine quantitative Formulierung der Bedingung „hinreichend schnell" führt zu recht einschneidenden Forderungen für die Wirkungsquerschnitte der beteiligten Störstellen. Sie werden am ehesten von Störstellen erfüllt, die auch zweifach geladen im Gitter auftreten können. Das erklärt einerseits, warum negative Effekte im ganzen gesehen relativ selten vorkommen, und andererseits, warum sie bemerkenswert oft beobachtet wurden, wenn ein Halbleiter Störstellen mit zwei Energietermen im verbotenen Band enthält.

## § 1. Allgemeines über negative Photoeffekte

Eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung, die unter bestimmten Bedingungen in Ge nach Beschuß mit schnellen Elektronen beobachtet wurde[1], lenkte erneut das Interesse auf derartige negative Photoeffekte. Nachdem in diesem Sonderfall die Gesamtheit der beobachteten lichtelektrischen Prozesse einschließlich der negativen Effekte qualitativ durch konkrete Störstellenmodelle befriedigend erklärt werden konnte, ist es notwendig, nunmehr die Bedingungen für das Zustandekommen negativer Effekte allgemeiner zu formulieren, um dadurch eine sichere Grundlage dür die Annahmen zu gewinnen, die in der genannten Arbeit gemacht worden sind. Außerdem ist zu erwarten, daß die Kenntnis solcher Bedingungen auch allgemein zum Verständnis negativer Photoeffekte beitragen wird.

Eine Abnahme der Leitfähigkeit während der Belichtung ist bereits mehrfach bei Photoleitern beobachtet worden[2,3,4], strenggenommen gehören dazu ja auch die seit alters her bekannten Ermüdungserscheinungen von Photowiderständen[5] und Photoelementen. Ferner sind bei

[1] Stöckmann, F., E. Klontz, H. Y. Fan u. K. Lark-Horovitz: Phys. Rev. **98**, 1535 (1955). (Kurzer Tagungsbericht.) Eine ausführliche Abhandlung soll in der Phys. Rev. erscheinen.

[2] Se: Ries, C.: Phys. Z. **9**, 569 (1908).

[3] $Sb_2S_3$: Elliott, D. S.: Phys. Rev. **5**, 53 (1915).

[4] $MoS_2$, $Ag_2S$: Coblentz, W. W.: U.S. Bur. Stand., Bull. **16**, 597 (1920).

[5] Siemens, W.: Wied. Ann. **2**, 521 (1877), speziell S. 540.

Phosphoren vom ZnS-CdS-Typ ähnliche Leitfähigkeitsänderungen gefunden worden, wenn man zu der erregenden kurzwelligen Strahlung eine auslöschende langwellige hinzufügt[6,7,8]. Und schließlich sind neuerdings auch negative Effekte in Germanium beobachtet worden, das mit Gold, Eisen, Kobalt oder Nickel dotiert worden war[9,10,11].

Eine elektrische Polarisation schlecht leitender Kristalle durch den Photostrom oder das Auftreten von Photospannungen, die der angelegten Spannung entgegengerichtet sind, sind triviale Erklärungen für negative Effekte, die zwar gelegentlich zutreffen können, aber keineswegs immer stichhaltig sind. Für die meßtechnisch sehr unangenehmen Ermüdungserscheinungen sind meistens photochemische, also materielle Veränderungen der Photoleiter verantwortlich gemacht worden, z.B. Änderungen der Stöchiometrie oder der Adsorptionsgleichgewichte[12]. Zweifellos muß man im allgemeinen auch stets wohl zunächst mit derartigen Möglichkeiten rechnen. Für das folgende soll jedoch — ohne damit diese anderen Möglichkeiten allgemein abzulehnen — ein rein elektronisches Modell zugrunde gelegt werden, das bereits vor längerer Zeit vorgeschlagen wurde[13,14] und seitdem mehrfach mit nur geringfügigen Ergänzungen oder Abänderungen zur Erklärung negativer Effekte herangezogen wurde: Von lokalisierten Störstellen $Z$ mögen in einem Photoleiter durch Belichtung Minoritätsträger abgespalten werden. Diese können, meist wohl mit Hilfe besonderer Rekombinationszentren $R$, mit freien Majoritätsträgern rekombinieren. Daraus resultiert eine Abnahme der Konzentration an freien Ladungsträgern, wenn die Majoritätsträger, die durch die Lichtabsorption an die Störstellen gebunden wurden, lange genug dort verweilen (Fig. 1).

Durch Bestrahlung von $n$-leitendem Germanium mit schnellen Elektronen wird, wie aus zahlreichen Untersuchungen von Lark-Horovitz

---

[6] Frerichs, R.: Phys. Rev. **72**, 594 (1947).

[7] Taft, E. A., u. M. H. Hebb: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 249 (1952).

[8] Boer, K. W., E. Borchardt u. W. Borchardt: Z. phys. Chem. **203**, 145 (1954). Die hier beschriebenen negativen Effekte sind offensichtlich nicht mit den in [6]) und [7]) mitgeteilten identisch, denn sie werden nur bei hohen Temperaturen beobachtet, es ist nur eine erregende Strahlung notwendig, und es macht anscheinend keinen prinzipiellen Unterschied, ob Licht der Eigen- oder Störstellenabsorption benutzt wird.

[9] Newman, R.: Phys. Rev. **94**, 278 (1954).

[10] Newman, R., u. W. W. Tyler: Phys. Rev. **96**, 882 (1954).

[11] Tyler, W. W., R. Newman u. H. H. Woodbury: Phys. Rev. **97**, 669 (1955); **98**, 461 (1955).

[12] Wegen ausführlicher Literaturangaben über Se vergleiche: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Se, Teil A, S. 359, 387. 1950.

[13] Stöckmann, F.: Z. Physik **128**, 185 (1950), speziell S. 206.

[14] Rose, A.: RCA-Review **12**, 362 (1951), speziell S. 401.

und seinen Mitarbeitern bekannt ist[15, 16], die Fermi-Kante aus einer Lage nahe dem Leitungsband kontinuierlich bis in die untere Hälfte des verbotenen Bandes verschoben. Man kann also auf diese Weise die Fermi-Kante über den $Z$-Term in Fig. 1 hinwegschieben — falls ein solcher im elektronenbestrahlten Ge vorhanden ist — und so das Modell zunächst qualitativ prüfen. Tatsächlich findet man einen negativen Effekt, und zwar in einem Spektralbereich jenseits der Absorptionskante, in dem das unbestrahlte Ge nicht lichtempfindlich ist (Fig. 2). Er tritt zwar stets zusammen mit einem gewöhnlichen positiven Effekt auf, der sich bis zu noch längeren Wellen erstreckt, kann aber von diesem

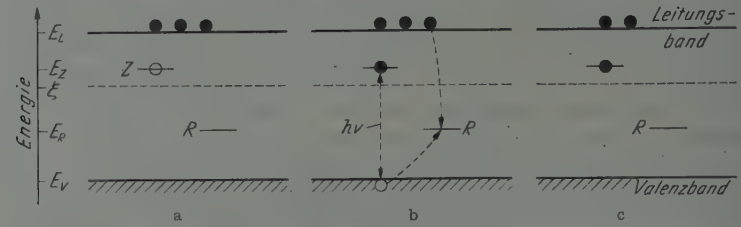



Fig. 1 a—c. Die Leitfähigkeit eines $n$-Leiters nimmt ab, wenn von Störstellen $Z$ durch Lichtabsorption Minoritätsträger abgespalten werden und diese „schnell genug" mit freien Majoritätsträgern rekombinieren. a Anfangszustand. Außer den unbesetzten Störstellen $Z$ sind entsprechend der Fermi-Verteilung auch besetzte $Z^-$ vorhanden, die — da unwesentlich für diese Betrachtungen — nicht gezeichnet wurden. b Durch Absorption eines Lichtquants ist ein Defektelektron von der Störstelle $Z$ abgespalten und dadurch ein Elektron, also ein Majoritätsträger an $Z$ gebunden worden. Das Defektelektron rekombiniert, hier unter Vermittlung des Rekombinationszentrums $R$, mit einem freien Elektron. c Dadurch wird die Anzahl der freien Elektronen vermindert, d.h. die Leitfähigkeit nimmt ab. Die ursprüngliche Leitfähigkeit erhält man erst wieder nach thermischer Abspaltung des Elektrons von der Störstelle $Z$ in das Leitungsband. Falls diese thermische Abspaltung allerdings schneller erfolgt als die in b skizzierte Rekombination oder falls das freie Defektelektron direkt mit dem Elektron in $Z$ rekombiniert, kommt offenbar kein negativer Effekt zustande

leicht durch seine sehr viel größere Trägheit unterschieden werden (Fig. 3). Ob nur ein positiver oder gleichzeitig mit ihm auch ein negativer Effekt auftritt, hängt eindeutig von der Lage der Fermi-Kante ab. Wenn nach einer nur kurzen Bestrahlung die Fermi-Kante noch nahe am Leitungsband oberhalb des $Z$-Terms liegt, tritt nur ein positiver Effekt auf, dem ein Elektronenübergang von einem Term in der unteren Hälfte des verbotenen Bandes in das Leitungsband zugeordnet werden muß. Erst nach längerer Bestrahlung, wenn die Fermi-Kante wie in Fig. 1 unterhalb des $Z$-Terms liegt, kommt der negative Effekt hinzu. Der Einwand, daß nach einer kurzen Bestrahlung einfach die Konzentration der $Z$-Stellen für einen meßbaren negativen Effekt noch nicht

[15] Zusammenfassende Darstellungen: Lark-Horovitz, K.: Nucleon bombarded Semiconductors. In: Henisch, H. K. (Herausgeber): Semiconducting Materials. London: Butterworths Scientific Publications 1951.

[16] Fan, H. Y., u. K. Lark-Horovitz: Fast particle irradiation of Germanium Semiconductors. In: Defects in crystalline Solids. London: The physical Society 1955.

groß genug ist, wird durch zwei experimentelle Erfahrungen widerlegt: 1. Schon nach kurzer Bestrahlung findet man bei Einstrahlung in die Eigenabsorption eine starke Zunahme der lichtelektrischen Leitfähigkeit und der Trägheit, die nur durch Fangstellen für Defektelektronen erklärt werden können. Nach längerer Bestrahlung werden diese Fänger unwirksam und gleichzeitig tritt der negative Effekt auf. Beide Beobachtungen werden zwanglos durch das Hinwegwandern der FERMI-Kante über den $Z$-Term erklärt, wenn man den $Z$-Term mit den Fängern für Defektelektronen identifiziert. Das ist ein indirekter Nachweis für die Existenz von $Z$-Stellen nach kurzer Bestrahlung. 2. Einen direkten Beweis liefern Beobachtungen an $p$-leitendem Ge. Dort erzeugt der Elektronenübergang der Fig. 1 b vom Valenzband zum $Z$-Term einen positiven Effekt. Dieser wird bereits nach kurzer Bestrahlung gefunden, bevor in einer $n$-leitenden Probe der negative Effekt auftritt.

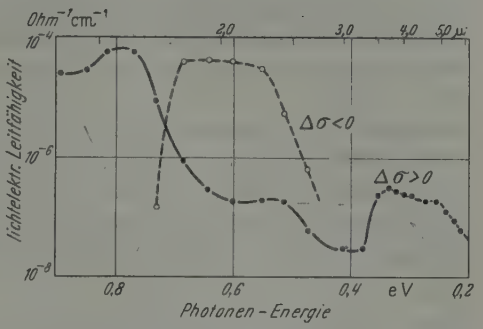



Fig. 2. Spektrale Verteilung des positiven und des negativen Effekts in Ge, das durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen ($10^{16}$ Elektronen/cm², Elektronenenergie 5 MeV) von $n$- in $p$-leitendes umgewandelt worden war [17]. Dunkelleitfähigkeit $\sigma$ vor der Elektronenbestrahlung 0,1 $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ bei Zimmertemperatur, nach der Elektronenbestrahlung $8 \cdot 10^{-3}$ $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ bei 90° K. Bestrahlungsstärke einheitlich bei allen Wellenlängen, ungefähr $10^{-5}$ W/cm², die Messungen erfolgten bei 90° K

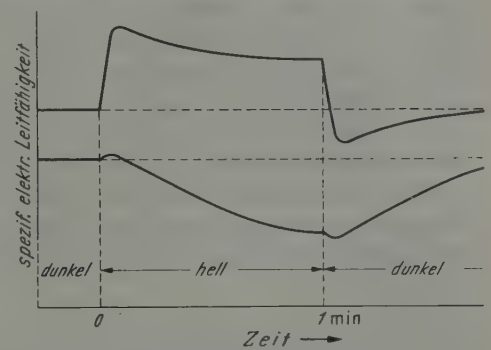



Fig. 3. Zwei Beispiele für die Überlagerung des positiven und des negativen Effekts, wenn beide gemeinsam auftreten (schematisch). In Fig. 2 ist die Differenz zwischen der Dunkelleitfähigkeit und dem Maximum der Leitfähigkeit als positiver Effekt, die Differenz zwischen dem Maximum und dem stationären Endwert als negativer Effekt dargestellt worden

Alle diese Beobachtungen können gut durch das Modell der Fig. 1 erklärt werden[17], wenn man die schon mehrfach erwähnte Bedingung als erfüllt annimmt, daß freie Minoritäts- und Majoritätsträger „hinreichend schnell" miteinander rekombinieren. Erst eine quantitative Formulierung dieser Bedingung kann jedoch zeigen, ob diese Annahme wirklich zutrifft. Dazu ist es notwendig, die Reaktionskinetik des Modells zu untersuchen.

[17] STÖCKMANN, F., E. KLONTZ, H. Y. FAN u. K. LARK-HOROVITZ: Phys. Rev. 98, 1535 (1955).

## § 2. Zur Reaktionskinetik negativer Photoeffekte

Die Differentialgleichungen für das Modell in Fig. 1 erhält man mit den üblichen Annahmen über die Geschwindigkeit mono- und bimolekularer Reaktionen. Um das Modell zu präzisieren, sei vorläufig eine Störstelle $Z$ vom Umladungscharakter $(\times, -)$ angenommen, die also in Fig. 1a neutral $(\times)$ und in Fig. 1c negativ geladen ist. Der Energieterm der Rekombinationszentren $R$ möge wie in Fig. 1 unterhalb der FERMI-Kante liegen und den Umladungscharakter $(\times, +)$ besitzen, im Ausgangszustand (Fig. 1a) ist also $R$ gleichfalls neutral. Bezeichnet man Elektronen mit $n$ und Defektelektronen mit $p$, so folgt für den stationären Zustand in unmißverständlicher Bezeichnung der Koeffizienten

$$\left.\begin{aligned} dn/dt &= \gamma_n Z^- - z_n n Z^\times + \delta_n R^\times - r_n n R^+ = 0 \\ dp/dt &= A I Z^\times + \gamma_p Z^\times - z_p p Z^- + \delta_p R^+ - r_p p R^\times = 0 \\ dR^+/dt &= -\delta_p R^+ + r_p p R^\times + \delta_n R^\times - r_n n R^+ = 0 \\ dZ^-/dt &= A I Z^\times + \gamma_p Z^\times - z_p p Z^- - \gamma_n Z^- + z_n n Z^\times = 0. \end{aligned}\right\} \quad (1) \text{ bis } (4)$$

Außerdem gilt die Neutralitätsbedingung

$$(n - n_0) + (Z^- - Z_0^-) = \Delta n + \Delta Z^- = \Delta p + \Delta R^+, \qquad (5)$$

durch die eine der Gln. (1) bis (4) entbehrlich wird. In Gl. (2) und (4) bezeichnet $A I Z^\times$ die optisch erzeugten Defektelektronen, ihre Erzeugungsrate ist proportional der Bestrahlungsstärke $I$ und der Konzentration $Z^\times$ der absorbierenden Zentren. Der Index $_0$ bezeichnet in Gl. (5) und auch weiterhin die Konzentrationen im unbelichteten Kristall.

Die Leitfähigkeit nimmt ab, d.h. ein negativer Effekt wird beobachtet, wenn $\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p < 0$ ($\mu_n, \mu_p$ = Beweglichkeit der Elektronen und Defektelektronen). Da $\Delta p > 0$ ist, muß also die Bedingung $\Delta n < 0$ erfüllt werden. Wenn man sich auf kleine Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen beschränkt, so daß Produkte von $\Delta$-Gliedern vernachlässigt werden können, folgt aus den Gln. (1) bis (5) ein komplizierter Ausdruck für $\Delta n$ mit einem Faktor, der negativ werden kann, nämlich

$$\left.\begin{aligned} &\left( \frac{r_n n_0 \left(e^{(E_R-\zeta)/kT} + 1\right) + r_p p_0 \left(e^{-(E_R-\zeta)/kT} + 1\right)}{r_p R_0^\times \cdot r_n n_0 \left(e^{(E_R-\zeta)/kT} + 1\right)} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{r_n n_0 \left(e^{(E_R-\zeta)/kT} + 1\right)} - \frac{1}{z_n n_0 \left(e^{(E_Z-\zeta)/kT} + 1\right)} \right). \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

In diesem Ausdruck sind die Koeffizienten $\gamma$ und $\delta$ mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen auf die zugehörigen Rekombinationskoeffizienten zurückgeführt worden. Zum Beispiel folgt aus $\gamma_n Z_0^- = z_n n_0 Z_0^\times$ bei Berücksichtigung der FERMI-Verteilung für das Verhältnis $Z_0^\times / Z_0^-$

$$\gamma_n = z_n n_0 Z_0^\times / Z_0^- = z_n n_0 e^{(E_Z-\zeta)/kT} = z_n N_0 e^{-(E_L-E_Z)/kT} \qquad (7)$$

und entsprechend für $\gamma_p, \delta_n$ und $\delta_p$. $N_0$ ist die Entartungskonzentration, definiert durch $n_0 p_0 = N_0^2 \cdot \exp[-(E_L - E_V)/kT]$.

Der Klammerausdruck (6) entsteht letzten Endes aus der rechten Seite der Neutralitätsbedingung (5) in der Form $\Delta n = \Delta p + \Delta R^+ - \Delta Z^-$, allerdings sind die einzelnen Terme in (6) nicht einfach proportional zu $\Delta p$, $\Delta R^+$ und $\Delta Z^-$. Nur wenn (6) negativ wird, wird $\Delta n$ negativ. Das ergibt die Bedingung

$$z_n \left(e^{(E_Z-\zeta)/kT}+1\right) < \\ < \frac{\gamma_p R_0^\times \cdot \gamma_n \left(e^{(E_R-\zeta)/kT}+1\right)}{\gamma_n n_0 \left(e^{(E_R-\zeta)/kT}+1\right)+\gamma_p p_0 \left(e^{-(E_R-\zeta)/kT}+1\right) \pm \gamma_p R_0^\times},$$

die sich leicht in drei einfachere aufspalten läßt, nämlich für $n$-Leiter:

$$z_n \left(e^{(E_Z-\zeta)/kT}+1\right) < \begin{cases} \gamma_n \left(e^{(E_R-\zeta)/kT}+1\right) & \text{(I)} \\ \gamma_n \cdot \dfrac{R_0^+}{p_0} = \gamma_n \cdot \dfrac{R_0^\times}{N_0} \cdot e^{(E_R-E_V)/kT} & \text{(II)} \\ \gamma_p \cdot \dfrac{R_0^\times}{n_0} = \gamma_p \cdot \dfrac{R_0^\times}{N_0} \cdot e^{(E_L-\zeta)/kT}. & \text{(III)} \end{cases}$$

Physikalisch sind diese Bedingungen die quantitative Formulierung der Forderung, daß die thermische Abspaltung der Elektronen vom $Z$-Term in das Leitungsband langsamer erfolgen muß als die Rekombination der freien Elektronen mit den freien Defektelektronen unter Vermittlung des Rekombinationszentrums $R$.

Man kann darum auch die Bedingungen (I) bis (III) direkt aus dieser Forderung ableiten, verkürzt aber dadurch im allgemeinen Fall die Rechnung nicht. Wenn man allerdings annehmen darf, daß im unbelichteten Kristall die thermische Abspaltung freier Ladungsträger von $Z$ und $R$ in die beiden Bänder vernachlässigbar klein ist, erhält man speziellere Formen von (I) bis (III) fast ohne jede Rechnung. Zum Beispiel wird dann Gl. (1) wegen $Z_0^- \approx R_0^+ \approx 0$ einfach

$$\gamma_n \Delta Z^- = \gamma_n n \, \Delta R^+. \qquad (1')$$

Damit $\Delta n < 0$ wird, muß nach der Neutralitätsbedingung $\Delta Z^- > \Delta R^+$ sein, also $\gamma_n < \gamma_n n < \gamma_n n_0$. Ersetzen von $\gamma_n$ durch $z_n$ nach Gl. (7) ergibt nun unmittelbar (I) in der spezielleren Form

$$z_n < \gamma_n e^{-(E_L-\zeta)/kT}. \qquad (I')$$

Das ist der gleiche Ausdruck, der auch aus der allgemeinen Bedingung (I) bei der in Fig. 1 angenommenen Lage von $E_Z$, $E_R$ und $\zeta$ folgt. — Falls $\gamma_p$ so groß ist, daß auch bei Belichtung das Gleichgewicht zwischen $R^+$, $R^\times$ und $p$ praktisch stets erhalten bleibt, kann man in (1') $\Delta R^+ \approx R^+$ mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung durch $R^+ = p R^\times \cdot e^{(E_R-E_V)/kT}/N_0$ ersetzen, und damit folgt (II) aus (1') — wieder ohne den Summanden 1 auf der linken Seite —, weil auch $p \approx \Delta p < \Delta Z^-$ sein muß. — Wenn man schließlich in (1') mit Hilfe der vereinfachten Gl. (3) $\gamma_n n \Delta R^+ = \gamma_p p R^\times$ setzt, erhält man mit $\Delta Z^- > p$ auch Bedingung (III), und zwar entfällt jetzt nach Vernachlässigung der 1 auf der linken Seite die Abhängigkeit von der Lage der FERMI-Kante:

$$z_n < \gamma_p \cdot \frac{R_0^\times}{N_0} \cdot e^{(E_L-E_Z)/kT}. \qquad (III')$$

Es war zu erwarten, daß der negative Effekt nur bei bestimmten Bedingungen für die Rekombinationskoeffizienten auftreten kann. Bemerkenswert ist aber die Form dieser Bedingungen, besonders der Exponentialfaktor bei $z_n$. Schon wenn der $Z$-Term nur wenige $kT$ über der Fermi-Kante liegt, hat er zur Folge, daß $z_n$ nicht nur „kleiner als", sondern „klein gegen" die Ausdrücke auf der rechten Seite von (I) bis (III) sein muß. Voraussetzung für negative Effekte, speziell in Bedingung (I), sind also größenordnungsmäßige Unterschiede zwischen den Rekombinationskoeffizienten $z_n$ und $r_n$, ganz gleich, wie groß die Konzentration der Rekombinationszentren ist. Die Bedingungen (II) und (III) können dagegen offensichtlich durch eine hinreichend hohe Konzentration $R_0$ der Rekombinationszentren stets erfüllt werden, ein Zahlenbeispiel zeigt, daß im allgemeinen sogar recht kleine Konzentrationen ausreichend sind. Tatsächlich ist bei der in Fig. 1 angenommenen Termlage (I) die kritischste aller drei Bedingungen.

*Zahlenbeispiel.* Die Konzentration der neutralen Rekombinationszentren sei $R_0 = 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-3}$, sie sei also nicht nur klein gegen die Entartungskonzentration $N_0 = 4 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (bei 90° K), sondern auch klein gegen die üblichen Konzentrationen absichtlich eingebauter Störstellen. Anhaltswerte für die Energien liefert die spektrale Verteilung der Photoleitung. Für elektronenbestrahltes Ge (Fig. 2) erhält man mit $E_R - E_V = 0{,}2$ eV für den Faktor von $r_n$ in (II) den Wert $4 \cdot 10^5$ und mit $E_L - E_Z = 0{,}1$ eV für den Faktor von $r_p$ in (III') den Wert 1. Beide Bedingungen können also bei diesen Verhältnissen leichter erfüllt werden als (I).

Aus der gemessenen Zeitkonstante $\tau \approx 20$ sec des negativen Effekts (Fig. 3) kann man wegen $\gamma_n = 1/\tau$ mit Hilfe von Gl. (7) den Rekombinationskoeffizienten $z_n$ abschätzen und daraus den Wirkungsquerschnitt $Q_{zn}$ für die Anlagerung eines Elektrons an $Z$. Es gilt ja $z_n = u_{\mathrm{th}} \cdot Q_{zn}$, worin $u_{th}$ die thermische Geschwindigkeit der freien Elektronen bedeutet, also $u_{\mathrm{th}} = 6 \cdot 10^6$ cm/sec bei 90° K. Man erhält — wieder mit $E_L - E_Z = 0{,}1$ eV — $z_n = 10^{-14}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{sec}$ und $Q_{zn} = 10^{-21}\,\mathrm{cm}^2$. Dieser Wert von $Q_{zn}$ ist um viele Größenordnungen kleiner als der geometrische Wirkungsquerschnitt einer Störstelle, in Übereinstimmung mit der scharfen Bedingung (I).

Solch kleine Wirkungsquerschnitte kann man am einfachsten als Folge abstoßender Coulomb-Kräfte verstehen, die die Anlagerung eines Elektrons an eine negative Störstelle behindern: Das elektrostatische Feld der Störstelle erzeugt um die Störstelle herum einen Potentialwall, den ein Elektron nur bei ausreichender thermischer Energie überwinden kann. Bedingung (I) wird daher am ehesten erfüllt werden können, wenn $Z$ den Umladungscharakter (—, — —) hat. Solche Umladungsterme sind aber relativ selten[18], vielleicht erklärt das, warum der übliche positive Effekt viel häufiger beobachtet wird als der negative.

Andererseits kann eine Störstelle aber fast immer auch zweifach geladen auftreten, wenn sie zwei verschiedene Energieterme im verbotenen Band erzeugt. Das dürfte erklären, warum in solchen Fällen der

[18] Schottky, W., u. F. Stöckmann: Halbleiterprobleme, Bd. I, S. 80. Braunschweig: F. Vieweg 1954.

negative Effekt relativ häufig gefunden wurde, allein in Ge z.B. nicht nur nach Elektronenbestrahlung, sondern auch bei Dotierung mit Au, Fe, Co oder Ni[9,10,11].

In Fig. 1 kann außer dem besprochenen negativen Effekt auch der gewöhnliche positive Effekt durch die Abspaltung eines Elektrons von $R^{\times}$ angeregt werden. Die Zeitkonstante dieses Prozesses, bestimmt durch die Geschwindigkeit der Rekombination $n + R^{+} \rightarrow R^{\times}$, ist klein gegen die des negativen Effektes, da dieselbe Rekombination beim negativen Effekt ja als schneller Prozeß vorausgesetzt werden muß. Das stimmt mit allen Erfahrungen überein. Bei gleichzeitigem Auftreten beider Effekte ist der negative Effekt stets ein langsamer, der einem schnelleren positiven überlagert ist.

Ganz analoge Überlegungen gelten für negative Effekte in $p$-Leitern. Dann muß ein $Z$-Term unterhalb der FERMI-Kante vorhanden sein, von dem optisch ein Elektron in das Leitungsband abgespalten werden kann. Analog zu $n$-Leitern erhält man dann
für $p$-Leiter:

$$z_p\,(e^{(\zeta - E_Z)/kT} + 1) < \begin{cases} r_p\,(e^{(\zeta - E_R)/kT} + 1) & \text{(IV)} \\ r_p \cdot \dfrac{R_0^-}{n_0} = r_p \cdot \dfrac{R_0^{\times}}{N_0} \cdot e^{(E_L - E_R)/kT} & \text{(V)} \\ r_n \cdot \dfrac{R_0^{\times}}{p_0} = r_n \cdot \dfrac{R_0^{\times}}{N_0} \cdot e^{(\zeta - E_V)/kT} & \text{(VI)} \end{cases}$$

Wie bei $n$-Leitern ist wieder ein kleiner Wirkungsquerschnitt des $Z$-Terms für den Einfang freier Majoritätsträger notwendig, der in diesem Fall bei einem Umladungscharakter $(+, ++)$ des $Z$-Terms durch abstoßende COULOMB-Kräfte erklärt werden kann. Auch in $p$-Leitern wird also ein negativer Effekt durch Störstellen begünstigt, die (bezogen auf das ungestörte Gitter) doppelt geladen auftreten können.

Die Bedingungen (I) bis (III), bzw. (IV) bis (VI) in $p$-Leitern, sind notwendig für einen negativen Effekt, wenn die Elektronenprozesse nach dem Modell der Fig. 1 ablaufen. Nicht notwendig ist dagegen, daß der $Z$-Term den Umladungscharakter $(-, --)$ in $n$-Leitern oder $(+, ++)$ in $p$-Leitern hat, denn die abstoßenden COULOMB-Kräfte sind nur eine Möglichkeit, kleine Wirkungsquerschnitte zu erklären. Auch ohne einen Potentialwall um die Störstelle herum kann der Wirkungsquerschnitt klein sein, denn auch dann ist nicht einfach der geometrische Querschnitt maßgebend, sondern auch die Übergangswahrscheinlichkeiten der freien Ladungsträger in den $Z$-Term. Über diese Größe können zwar bis jetzt noch kaum allgemeine Aussagen gemacht werden, aber bei den Kristallphosphoren sind manche Beispiele für kleine Wirkungsquerschnitte bekannt, ohne daß abstoßende COULOMB-Kräfte dafür verantwortlich gemacht werden können.

In elektronenbestrahltem Ge, das die hier mitgeteilten Überlegungen veranlaßte, sind vielleicht beide Möglichkeiten realisiert. Die bis jetzt bekannten Tatsachen lassen sich zwanglos deuten, wenn man in $n$-Ge als $Z$-Term den Energieterm einer einfach negativen Leerstelle für die Anlagerung eines zweiten Elektrons annimmt. Der Übergang der $Z$-Stelle aus dem Zustand in Fig. 1a in den von Fig. 1c entspricht also der Umwandlung von $F$-Zentren in $F'$-Zentren in Alkalihalogenidkristallen, wenn auch hier der Mechanismus im einzelnen anders ist. In diesem Fall sind also Coulomb-Kräfte die Ursache für den kleinen Wirkungsquerschnitt des $Z$-Terms. In $p$-Ge können dagegen bis jetzt nicht alle Beobachtungen befriedigend erklärt werden, wenn man $Z$-Stellen vom Umladungscharakter $(+, ++)$ annimmt. Es ist darum nicht ausgeschlossen, daß hier der kleine Wirkungsquerschnitt der zunächst noch unbekannten $Z$-Stellen allein durch kleine Übergangswahrscheinlichkeiten erklärt werden muß.

## § 3. Zusammenfassung

Wenn von einer Störstelle $Z$ durch Lichtabsorption freie Minoritätsträger abgespalten werden, so nimmt die Leitfähigkeit ab, falls $Z$ einen sehr viel kleineren Rekombinationskoeffizienten für freie Majoritätsträger hat als die gleichzeitig vorhandenen Rekombinationszentren $R$. Notwendig für diesen negativen Photoeffekt ist im allgemeinen ein Unterschied beider Koeffizienten um Größenordnungen. Auch die Konzentration der Rekombinationszentren und ihr Rekombinationskoeffizient für freie Minoritätsträger dürfen nicht zu klein sein, aber diese Bedingungen sind meistens leichter zu erfüllen als die erste.

Deutet man sehr kleine Rekombinationskoeffizienten als Folge von abstoßenden Coulomb-Kräften, so lassen sich die Bedingungen erfüllen, wenn die $Z$-Stelle — bezogen auf das ungestörte Gitter — in $n$-Leitern zwei Elektronen anlagern oder in $p$-Leitern zwei Elektronen abgeben kann. Diese Bedingung wird im allgemeinen von Störstellen nicht erfüllt, und das erklärt vielleicht die Seltenheit der negativen Effekte. Andererseits ist diese Bedingung fast immer erfüllt, wenn eine Störstelle zwei Energieterme im verbotenen Energieband besitzt. In der Tat sind in solchen Fällen negative Effekte bemerkenswert oft beobachtet worden. Allerdings können kleine Rekombinationskoeffizienten auch einfach die Folge sehr kleiner Übergangswahrscheinlichkeiten sein, und darum sind negative Effekte kein eindeutiger Hinweis auf Störstellen, die auch in zweifach geladenem Zustand vorkommen können.

Dr. F. Stöckmann, Darmstadt,
Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 357—373 (1955)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

# Über die Dämpfung von Eisen-Nickel-Legierungen

Von

R. Ochsenfeld

Mit 11 Figuren im Text

*(Eingegangen am 27. August 1955)*

Es wird eine Apparatur für Dämpfungsmessungen beschrieben, die besonders für Dämpfungsmessungen an Blechstreifen, die zu Biegeschwingungen angeregt werden, geeignet ist. Sie gestattet auch die Messungen sehr kleiner Spannungen, so daß die Dämpfung auch als Funktion der Spannungsamplitude bestimmt werden kann, wodurch eine Trennung der verschiedenen Verlustanteile möglich wird. Die an Eisen-Nickel-Legierungen verschiedener Zusammensetzung gemessenen Dämpfungen werden analysiert und die Dämpfungsanteile, die der magnetischen und magnetomechanischen Hysterese, den makroskopischen und mikroskopischen Wirbelströmen zukommen, mit den Ergebnissen der Theorie verglichen.

Die wechselseitige Kopplung von mechanischen und magnetischen Vorgängen ist bei ferromagnetischen Stoffen die Ursache für eine oft verhältnismäßig große mechanische Dämpfung, unter der wir allgemein die Energieumsetzung von Schwingungsenergie in eine andere Energieform, besonders in Wärme, verstehen.

Neben der Dämpfung, die durch innere Reibung, Schallabstrahlung und dergleichen mehr verursacht wird, werden bei den Ferromagnetika durch die mechanischen Schwingungen Ummagnetisierungen hervorgerufen, die der Schwingung durch die Hysterese- und Wirbelstromverluste Energie entziehen. Es sind hierüber schon eine Anzahl von Untersuchungen, meistens im Frequenzgebiet des Ultraschalls oder bei noch höheren Frequenzen durchgeführt worden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Dämpfung bei niedrigen Frequenzen zwischen 200 und 1300 Hz. Durch die Erfassung der Dämpfung in Abhängigkeit von Frequenz und Spannungsamplitude kann die magnetisch bedingte Dämpfung in ihren verschiedenen Anteilen getrennt erfaßt werden, so daß eine gute Vergleichsmöglichkeit mit der Theorie gegeben ist.

## Die Meßapparatur

Die untersuchten Materialien lagen in Blechstreifen von 30 cm Länge, 3 cm Breite und 0,5 mm Dicke vor. Die Bleche wurden durch dünne Drahtschleifen in den Knoten der Biegeschwingungen, die durch ein Kopfhörersystem magnetisch erzeugt wurden, gehalten. Dem Blech gegenüber war auf einem beweglichen Schlitten eine kleine isolierte

Messingscheibe angebracht, die mit dem Blech einen Plattenkondensator bildete, der als Spannungsteilerglied im Gitterkreis des ersten Rohres lag. Die verschiebbare Kondensatorplatte, deren Abstand durch Schrauben geregelt werden konnte, wurde dem Schwingungsbauch des Bleches gegenübergestellt (Fig. 1). An dem Spannungsteiler Kondensator—

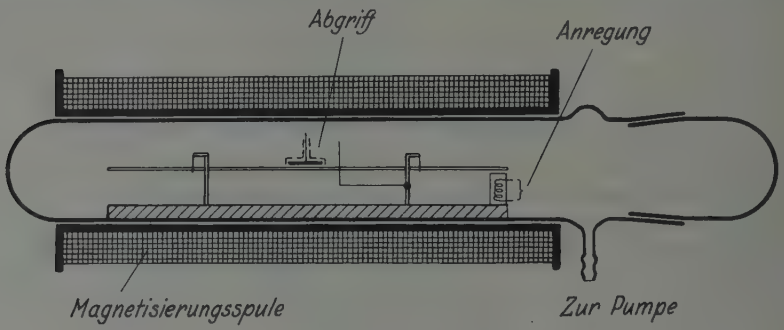



Fig. 1. Meßanordnung (schematisch)

Widerstand lag die konstante Wechselspannung eines kleinen 20 kHz-Röhrengenerators, dessen Teilspannungen durch die Schwingungen des Bleches moduliert wurden. Nach der üblichen Hochfrequenzverstärkung, Gleichrichtung und Niederfrequenzverstärkung konnte die Schwingung

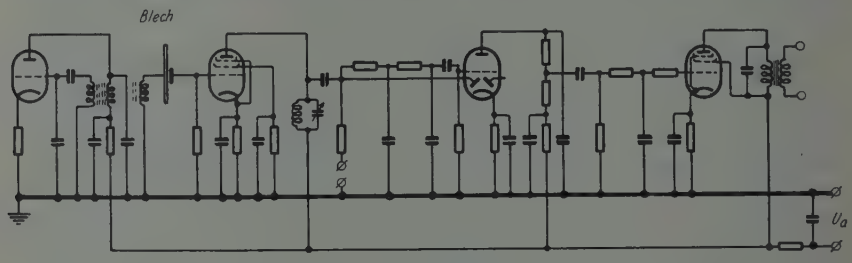



Fig. 2. Schaltbild

des Bleches registriert werden (Fig. 2). Die Ankopplung an den Generator war niederohmig. Hinter dem Ankopplungskondensator des ersten Rohres war über einen hohen Widerstand ein Galvanometer geschaltet, das den gleichgerichteten Trägerstrom, der ein Maß für die Empfindlichkeit der Meßanordnung ist, zu messen gestattete. Er konnte durch die Regelung des Plattenabstandes vom Blech und Regelung der Anodenspannung immer auf denselben Wert gebracht werden. Die Schwingungsamplituden des Bleches wurden mit einem Meßmikroskop bestimmt und dabei die Modulationsspannung, die dieser Schwingungsamplitude bei einem bestimmten Trägerstrom zugeordnet ist, gemessen. Dadurch wurde eine eindeutige Zuordnung von Modulationsspannung und Ampli-

tude möglich, die bei jeder Frequenz neu bestimmt wurde. Die prozentuale Unsicherheit der Amplitudenmessung betrug bei dieser Anordnung ungefähr $\pm 10\%$. Der Blechhalter konnte in ein evakuierbares Rohr, das in einer 70 cm langen Feldspule lag, geschoben werden, so daß bei den Messungen Luftdämpfung und Schallabstrahlung ausgeschlossen wurden. Auf besondere Abschirmmaßnahmen mußte geachtet werden. Als Registriergerät wurde ein Dämpfungsschreiber benutzt, der einen Dämpfungsbereich von 50 Dezibel umfaßte und somit einen weiten Amplitudenbereich der Beobachtung zugänglich machte.

Diese Methode, über Biegeschwingungen von Blechen die Dämpfung zu messen, hat den Vorteil, daß die geringen elastischen Spannungsamplituden eines zu Schwingungen angeregten Bleches in bequem meßbare Schwingungsamplituden, aus denen die Spannungen rechnerisch ermittelt werden können, übersetzt werden. Auch wird das Gebiet niedriger Frequenzen der Untersuchung zugänglich gemacht. Nachteilig ist die in einem Querschnitt vorhandene ungleichförmige Spannungsverteilung, deren lineare Abstandsabhängigkeit bezogen auf die neutrale Mittelschicht jedoch einfache Mittelbildung zuläßt.

Der Schwingungszustand eines in einer Resonanzfrequenz zu Biegeschwingungen angeregten Bleches wird durch die Gleichung der stehenden Welle

$$\xi = \xi_0 \sin \omega \frac{z}{c} \sin \omega t \tag{1}$$

beschrieben, wenn der Koordinatenursprung in einen Knoten gelegt ist. Die größte Neigung des zu Biegeschwingungen angeregten Streifens gegen die Abszissenachse ist gleich $\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{d\xi}{dz}\right)_{z=n\cdot\frac{\lambda}{2}}$ bei $\sin \omega t = 1$

$$\left(\frac{d\xi}{dz}\right)_{z=n\cdot\frac{\lambda}{2}} = \xi_0 \frac{\omega}{c} = \xi_0 \frac{2\pi}{\lambda} = \xi_0 \cdot \frac{\pi}{l}; \quad l = \text{Knotenabstand}. \tag{2}$$

Nehmen wir an, daß die neutrale Schicht bei der Schwingung ihre Länge konstant beibehält, so werden an den Außenschichten Verlängerungen bzw. Verkürzungen eintreten, die bei kleinen Amplituden mit guter Annäherung die Größe $\Delta l = x \cdot \operatorname{tg} \alpha = x\, \xi_0 \cdot \frac{\pi}{l}$ besitzen, wenn unter $x$ der Abstand einer Schicht von der neutralen Mittelschicht verstanden wird. Die Kraft, die zur Verlängerung einer halben Wellenlänge um $2 \cdot \Delta l$ bei einer Blechbreite $b$ und der halben Blechdicke $d$ aufgebracht werden muß, ist

$$K = 2 \int_0^d \frac{E \cdot b \cdot \xi_0 \cdot \pi\, x\, dx}{l^2} = \frac{E \cdot b\, \xi_0 \cdot \pi\, d^2}{l^2}, \tag{3}$$

die mittlere Spannung

$$\sigma_m = \frac{K}{q} = \frac{E\,\xi_0 \cdot \pi \cdot d}{l^2} \tag{4}$$

und die maximale Spannung

$$\sigma_0 = \frac{2E\,\xi_0\,\pi\,d}{l^2}. \tag{4'}$$

In diesen Gleichungen ist $E$ der Elastizitäts-Modul und $\xi_0$ die Maximalamplitude der Biegeschwingung. Durch die Beziehung (4) bzw. (4') ist die Spannung mit der Maximalamplitude verknüpft. Der Elastizitätsmodul der untersuchten Bleche wurde aus den Resonanzfrequenzen gemäß der Formel

$$f = \frac{1}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{2d}{l^2} \cdot \frac{m^2}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\varrho}} \tag{5}$$

errechnet. In dieser Gleichung sind $m$ eine für die Ordnung der Resonanzfrequenz spezifische Konstante und $\varrho$ die Dichte des Schwingermaterials. Die Schwingungsenergie, die gleich der potentiellen Energie maximaler Amplitude ist, errechnet sich über eine halbe Wellenlänge und über den halben Blechquerschnitt $d \cdot b$ zu

$$u' = 4\int_0^d \frac{E\,\Delta l^2\,b\,dx}{l} = 4\int_0^d \frac{E\,b\,\xi_0^2\,\pi^2\,x^2\,dx}{l^3} = \frac{\sigma_0^2\,l\,b\,d}{3E}. \tag{6}$$

Die Energie pro Volumeneinheit ist dann gleich

$$u = \frac{\sigma_0^2}{3E}. \tag{6'}$$

Die Dämpfung wird in der Versuchsanordnung über das logarithmische Dekrement $\vartheta = \ln \frac{A_1}{A_2}$, wobei $A_1$ und $A_2$ zwei aufeinanderfolgende richtungsgleiche Schwingungsamplituden sind, gemessen. Mit der Schwingungsenergie ist das Dekrement durch die Gleichung

$$\Delta u = u(e^{2\vartheta} - 1) \approx 2\,\vartheta\,u; \qquad \vartheta \ll 1 \tag{7}$$

verbunden. Sie besagt, daß der relative Energieverbrauch der Schwingung gleich dem doppelten Wert des Dekrementes ist. Da die Schwingungsenergie proportional dem Quadrat der Amplitude ist, ist der absolute Energieverbrauch bei konstantem $\vartheta$ ebenfalls eine quadratische Funktion der Amplitude.

### Die experimentellen Ergebnisse an einer Nickel-Eisen-Legierung mit 60% Nickel

Die Blechstreifenprobe, die nach dem Walzen einige Stunden bei 800 °C im Vakuum geglüht worden war, wurde in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise im 4., 5., 6., 7. und 9. Oberton zum

Schwingen angeregt, wobei die maximale Spannungsamplitude $\sigma_0$ gleich 180 bis 200 p/mm² betrug. Die Dämpfung konnte nach Abschaltung der Erregung über den gesamten Spannungsbereich von der Maximalamplitude bis hinab zu 10 p/mm² während des Abklingens registriert werden. Die Abklingkurven zeigten bei allen gemessenen Resonanzfrequenzen einen ähnlichen Verlauf. Die Auswertung der Messung beim 7. Oberton (etwa 650 Hz) ist in Fig. 3 dargestellt.

Fig. 3 a gibt das Dämpfungsdekrement $\vartheta$ als Funktion der Spannungsamplitude $\sigma_0$ wieder. Die Messungen wurden, nachdem die Probe entmagnetisiert worden war, im Felde 0 und darauf bei sukzessiver Felderhöhung durchgeführt. Fig. 3 b zeigt die Dämpfung $\vartheta$ als Funktion des Feldes bei einer Spannungsamplitude $\sigma_0$ von 160 p/mm². Das Dämpfungsdekrement zeigt nur im entmagnetisierten Zustand und in kleinen Feldern bis zu 2 Amp/cm eine geringe Amplitudenabhängigkeit, die sich bei höheren Feldern völlig verliert. Die Feldabhängigkeit des Dekrementes ist durch den steilen Anstieg mit Feldbereich 0 bis zu 7 Amp/cm gekennzeichnet. Die Dämpfung steigt dort um fast eine Größenordnung an. Mit weiterer Felderhöhung geht die Kurve in einen weniger steil abfallenden Teil über, der im Bereich der magnetischen Sättigung in großen Feldern einem Grenzwert zustrebt, der den unmagnetisch bedingten Anteil der Dämpfung angibt. Diese Restdämpfung liegt etwas niedriger als die Dämpfung des entmagnetisierten Zustandes.

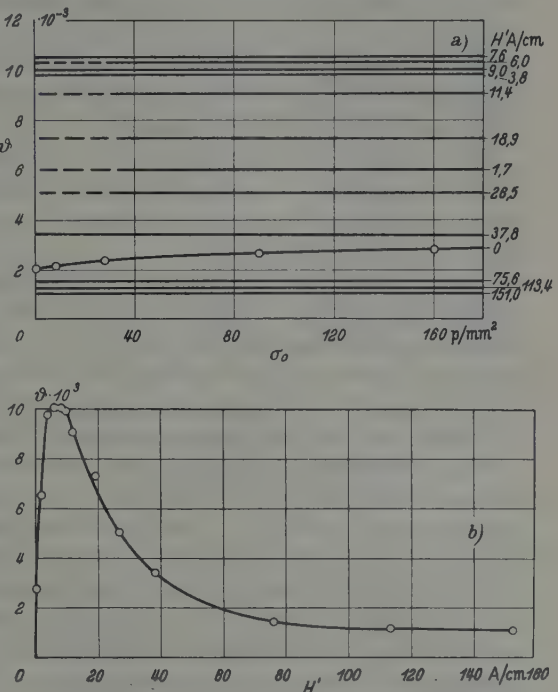



Fig. 3 a u. b. Dämpfung einer Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni. 7. Oberton, 650 Hz. a Als Funktion der Spannungsamplitude; b als Funktion des Feldes. $\sigma_0 = 160$ p/mm²

Die Deutung der Kurven ergibt sich aus der Definition des Dekrementes $\vartheta = \frac{\Delta u}{2u}$. Nach Gl. (6') ist die Schwingungsenergie $u$ des Bleches proportional $\sigma_0^2$; eine Frequenzabhängigkeit besteht nicht. Zum

Verständnis der Kurven soll noch gezeigt werden, in welcher Abhängigkeit die einzelnen Dämpfungsanteile von der Spannung und von der Frequenz stehen.

Durch die periodischen Spannungsschwankungen werden Ummagnetisierungen hervorgerufen, die Anlaß zu Hystereseverlusten und Wirbelstromverlusten geben. Die Hystereseverluste sind bei kleinen Amplituden in Analogie zu den Ummagnetisierungsverlusten im RAYLEIGH-Gebiet zur dritten Potenz von $H$ proportional und können hier, wie man leicht nachweisen kann, auch proportional zu $\sigma^3$ angesetzt werden. Das Dekrement der Hysteresedämpfung $\vartheta_h$ ist deshalb linear von $\sigma$ abhängig und unabhängig von der Frequenz.

Die Wirbelstromverluste sind, wie auch später noch gezeigt werden wird, proportional $\sigma^2$ und proportional zur Frequenz $f$, wodurch das dadurch bedingte Dämpfungsdekrement $\vartheta_w$ spannungsunabhängig, aber proportional der Frequenz wird.

Neben diesen sog. makroskopischen Wirbelströmen treten, vor allem im entmagnetisierten Zustand, wo die Ummagnetisierungen als Wandverschiebungen ablaufen, lokale Änderungen in der Magnetisierung ein und geben dort zu mikroskopischen Wirbelstromverlusten Anlaß. Nach BECKER und DÖRING[1] ist die Abhängigkeit von Spannung und Frequenz die gleiche wie bei den makroskopischen Wirbelstromverlusten.

Wie R. BECKER und M. KORNETZKI[2] als erste experimentell nachgewiesen haben, ist noch ein mechanischer Verlustanteil vorhanden, der magnetischen Ursprungs ist. Bei den Ummagnetisierungen treten infolge der Magnetostriktion Längenänderungen auf, die bei periodischen Vorgängen mit einer Hysterese behaftet sind. KORNETZKI[3] konnte auf Grund des Einmündungsverlaufs im Spannungs-Verlängerungs-$(\sigma - \lambda)$-Diagramm zeigen, daß diese magnetomechanische Hysterese denselben Gesetzen gehorcht wie die magnetische Hysterese im RAYLEIGH-Gebiet, so daß auch hier $\vartheta_{\text{magn. mech.}}$ proportional $\sigma$ und unabhängig von der Frequenz ist.

Nach diesen Erläuterungen können die Dämpfungskurven leicht gedeutet werden. Der Verlauf der Kurven besagt ganz allgemein, daß hier im überwiegenden Maße Wirbelstromverluste wirksam sind. Gehen wir bei näherer Betrachtung von der Dämpfung bei hohen Feldern aus, so ist die verbliebene Restdämpfung nicht mehr magnetischen Ursprungs, weil durch die dort praktisch erreichte Sättigung dieses magnetisch weichen Materials alle magnetischen Vorgänge unterbunden sind. Diese Restdämpfung ist bei Betrachtung der magnetisch bedingten Dämpfung in Abzug zu bringen. Im Vergleich dazu möge die Dämpfung im Felde

[1] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus. Berlin 1939.
[2] BECKER, R., u. M. KORNETZKI: Z. Physik 88, 634 (1934).
[3] KORNETZKI, M.: Wiss. Veröff. Siemens 17, 410 (1938).

Null betrachtet werden. Es ist zunächst auffallend, daß die Kurve bei $\sigma = 0$ nicht in den Wert der Sättigungsdämpfung einmündet. Im Felde Null kann weder magnetische Hysterese im gewöhnlichen Sinne, noch die damit verbundene Wirbelstromdämpfung auftreten. Doch setzt sich die Dämpfung daselbst aus einem spannungsunabhängigen und einem spannungsabhängigen Anteil zusammen. Auch im Felde Null werden durch die elastischen Verspannungen Ummagnetisierungen erzeugt, die wir aber meßtechnisch nicht verfolgen können. Es treten dort Wandverschiebungen auf, die lokale Magnetisierungsänderungen bewirken und mikroskopische Wirbelströme erzeugen. Der magnetisch bedingte Dämpfungsanteil bei $\sigma = 0$ stellt die durch diese mikroskopischen Wirbelströme verursachte Dämpfung dar. Der spannungsabhängige Anteil im Felde $H = 0$ muß der magnetomechanischen Hysterese zugeschrieben werden. Ihre Dämpfung erreicht bei dieser Probe nicht ganz den Wert der mechanischen Restdämpfung, kann aber, wie an anderen Legierungen noch gezeigt werden wird, sehr beträchtliche Werte annehmen. Mit der Vormagnetisierung verliert sich der spannungsabhängige Anteil schon bei kleinen Feldern gegenüber der stark aufkommenden makroskopischen Wirbelstromdämpfung. Die magnetische Hysteresedämpfung ist verschwindend klein, so daß wir uns die Hystereseschleifen bei der Vormagnetisierung zu ganz schmalen Lanzetten zusammengeschrumpft denken müssen.

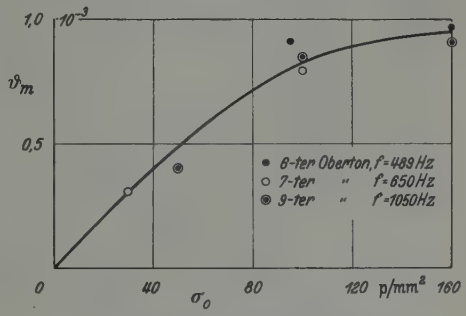



Fig. 4. Die magnetomechanische Dämpfung (Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni)

In Fig. 4 ist die magnetomechanische Dämpfung in Abhängigkeit von der Spannung, wie sie bei den einzelnen Oberschwingungen gemessen worden ist, dargestellt. Eine lineare Abhängigkeit ist nur bei kleinen Amplituden vorhanden, an die sich mit größeren Spannungen ein weniger steil verlaufender Kurventeil anschließt, der einem Grenzwert zuzustreben scheint. Die Theorie fordert einen ähnlichen Verlauf, jedoch sollte das Dekrement im Bereich der Spannungen, die den inneren Spannungen nahekommen, wieder kleiner werden. Auf den von KORNETZKI[4] durch die Beziehung $\frac{\vartheta_m}{\sigma} = \frac{3}{4}\frac{dE}{d\sigma}\cdot\frac{1}{E}$ formulierten Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und magnetomechanischer Dämpfung wird in einer nachfolgenden Untersuchung noch eingegangen werden.

[4] KORNETZKI, M.: Wiss. Veröff. Siemens **17**, 410 (1938).

Die mikroskopische Wirbelstromdämpfung ist nur im entmagnetisierten Zustand der Proben einer Untersuchung zugänglich. Im magnetisierten Zustand wird sie durch die größere makroskopische Wirbelstromdämpfung überdeckt.

In Fig. 5 ist sie in Abhängigkeit von der Frequenz wiedergegeben.

Die Berechnung der mikroskopischen Wirbelstromdämpfung ist nur in grober Annäherung möglich. BECKER und DÖRING[5] geben für den

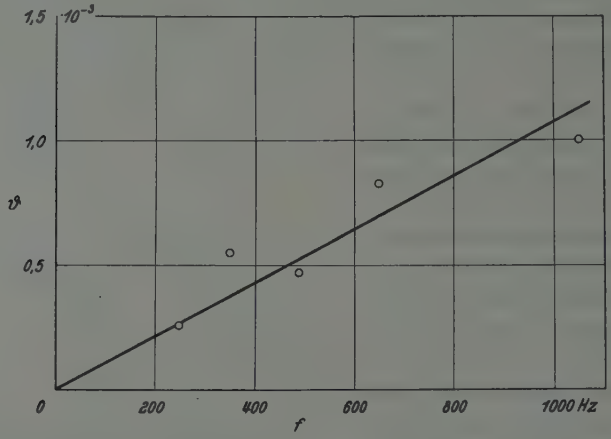



Fig. 5. Die mikroskopische Wirbelstromdämpfung. $\sigma = 0$ (Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni)

Fall, daß die Energie der inneren Spannungen klein gegenüber der Kristallenergie ist, den Ausdruck

$$\vartheta_{W\,\text{mikr.}} = \frac{B_i^2 l^2 E \omega}{5 \pi \varrho \sigma_i^2} \quad *$$

an.

Unbekannt sind darin $l$ = Länge der WEISSschen Bezirke und die innere Spannung $\sigma_i$, so daß eine zuverlässige Überprüfung der Formel nicht möglich ist. Wird $\sigma_i$ der KERSTENschen Formel $\sigma_i = \frac{4 B_i^2}{3 \pi \mu_0 \lambda_s \varkappa_a}$ ** entnommen, die für die Legierung mit 60% Ni den Wert von $1{,}4 \cdot 10^7 \frac{\text{Ws}}{\text{m}^3}$ $= 1{,}43 \cdot 10^6 \frac{\text{kp}}{\text{m}^2}$ ergibt, und wird $l = 10^{-3}$ cm angenommen, so gibt obige Formel die gemessenen mikroskopischen Wirbelstromdämpfungen größenordnungsmäßig gut wieder. In dieser Formel sind folgende an

* Die von BECKER und DÖRING angegebene Formel ist in Einheiten des MKSA-Systems umgeschrieben.

** Die Gleichung ist hier im praktischen MKSA-System geschrieben.

[5] BECKER, R., u. W. DÖRING: Ferromagnetismus. Berlin 1939.

der Probe gemessenen Werte eingesetzt:

$$B_i = 4\pi \cdot 0{,}1155 \text{ Vs/m}^2, \quad \varkappa_a = 4\pi \cdot 160, \quad \varrho = 0{,}216 \cdot 10^{-6}\,\Omega \cdot \text{m},$$
$$E = 1{,}80 \cdot 10^{10} \text{ kp/m}^2 = 1{,}77 \cdot 10^{11} \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}, \quad \lambda_s = 25 \cdot 10^{-6}.$$

Der letzte Wert wurde den Messungen von A. SCHULZE[6] entnommen.

Messungen der mikroskopischen Wirbelstromdämpfung sind in neuerer Zeit von BOZORTH, MASON und MCSKIMIN[7] an Nickelstäben durchgeführt worden. Die Verfasser nehmen dabei an, daß die makroskopischen Dämpfungsanteile in dem benutzten Frequenzgebiet von 5 bis 160 kHz vernachlässigbar klein sind und die gemessene Dämpfung den mikroskopischen Wirbelströmen zuzuschreiben ist. Direkte Vergleiche lassen sich mit den hier vorliegenden Meßergebnissen nicht durchführen, weil an verschiedenen Materialien und in einem anderen Frequenzgebiet gemessen worden ist. Die amerikanischen Autoren erhielten eine 3 bis 6mal größere mikroskopische Wirbelstromdämpfung an Nickelstäben, als an den vorliegenden Eisen-Nickel-Legierungen festgestellt werden konnte. Zum Vergleich sind die Meßwerte auf gleiche Frequenz bezogen. Diese großen Unterschiede lassen sich vermutlich nicht allein aus der Verschiedenartigkeit des Versuchsmaterials erklären. Wird die BECKER-DÖRINGsche Beziehung bei der Berechnung der Wirbelstromdämpfung zugrunde gelegt, so erhält man Werte von $\vartheta_{W\,\text{mikr.}}$, die gleichfalls um den obigen Faktor kleiner sind, als sie von BOZORTH und Mitarbeitern gefunden wurden. Es ist wahrscheinlich, daß die makroskopischen Wirbelstrom- und Hystereseanteile auch noch in dem benutzten Frequenzgebiet beteiligt sind, und somit die gemessene Dämpfung nicht allein den Mikrowirbelströmen zugesprochen werden kann. Der hohe $\Delta E$-Effekt unterstützt diese Auffassung. Wie in einer nachfolgenden Abhandlung noch gezeigt werden soll, ist seine Größe von Ummagnetisierungen, die durch die mechanischen Spannungen erzeugt werden und sicherlich nicht nur in Mikrobereichen stattfinden, weitgehend bestimmt. Ob aber die Differenzen allein dadurch geklärt werden können, erscheint dennoch zweifelhaft.

Die makroskopische Wirbelstromdämpfung ist zuerst von M. KERSTEN[8] für runde Stäbe bei longitudinaler Schwingung theoretisch behandelt worden. Seine Berechnungen wurden später von BROWN[9] und ZENER[10] erweitert. Da die makroskopischen Wirbelstromverluste formabhängig sind, soll die Wirbelstromdämpfung für ein rechteckiges

[6] SCHULZE, A.: Z. Physik **50**, 448 (1928).

[7] BOZORTH, R. M., W. P. MASON u. H. J. MCSKIMIN: Bell. Syst. techn. J. **30**, 970 (1951).

[8] KERSTEN, M.: Z. techn. Phys. **15**, 463 (1934).

[9] BROWN, W. F.: Phys. Rev. **50**, 1165 (1936).

[10] ZENER, C.: Phys. Rev. **53**, 1010 (1938).

Schwingerblech bei transversaler Schwingung in Anlehnung an die Darstellung von BECKER-DÖRING berechnet werden. Das benutzte Koordinatensystem sei so gewählt, daß die $z$-Achse in die Längsrichtung des Bleches fällt und mit der $y$-Achse die neutrale Mittelebene bildet. Die $x$-Achse steht senkrecht zur neutralen Ebene.

Bei einer transversalen Schwingung treten in der $z$-Richtung Zug- und Druckspannungen auf, die proportional $x$ zunehmen. Die neutrale Mittelschicht wird während der Schwingung als spannungsfrei angenommen. Weiter wird angenommen, daß die Spannung $\sigma$ in Punkten gleichen Abstandes von der neutralen Schicht längs einer halben Wellenlänge gleich groß ist. Dann ist die Spannung

$$\sigma = \sigma_0 \frac{x}{d} \cos \omega t \tag{8}$$

für einen Punkt im Abstand $x$. $\sigma_0$ ist die Maximalspannung für $x = d$. Die Frequenzen der Biegeschwingungen, die zwischen 200 und 1300 Hz lagen, liegen unterhalb der Grenzfrequenz, die dadurch definiert ist, daß die Eindringtiefe $\delta = \sqrt{\frac{2\varrho}{\mu_0 \mu \omega}} \cdot 10^2$ gleich $d$ ist. Die Grenzfrequenz liegt bei den benutzten Blechen in der Größenordnung von 1900 Hz.

In diesem Fall ist nur ein schwacher SKIN-Effekt vorhanden.

Zur Lösung gehen wir aus von den MAXWELLschen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{d\mathfrak{B}}{dt} \qquad \text{rot } \mathfrak{H} = +\frac{1}{\varrho}\mathfrak{E} \\ \text{(Das MAXWELLsche Ergänzungsglied ist weggelassen).} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Magnetisierungsänderungen, die durch die Spannungen hervorgerufen werden, sollen einem mittleren fiktiven Feld $\overline{\mathfrak{H}}^*$ zugeschrieben werden, so daß das Blech als ruhend betrachtet werden kann und nur dem Feld $\overline{\mathfrak{H}}^*$ unterworfen ist. Die durch die mechanische Spannung bewirkte Flußänderung wird durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \Delta \Phi_{\max} &= \eta \cdot b \sigma_0 \int_0^d \frac{x}{d} dx \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{dB}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \eta d b \sigma_0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wiedergegeben.

Es ist dann die Induktionsänderung

$$\Delta B_{\max} = \tfrac{1}{2} \eta \sigma_0 \quad \text{und} \quad \Delta B = \tfrac{1}{2} \eta \sigma_0 \cdot \cos \omega t,$$

so daß, wenn $\mu_r$ die reversible Permeabilität bedeutet,

$$\mathfrak{H}_z^* = \frac{\eta \sigma_0}{2 \mu_r \mu_0} \cos \omega t \tag{11}$$

ist.

Da die Induktion nur eine Komponente in der $z$-Richtung hat, reduzieren sich die Gln. (9) zu

$$\left.\begin{aligned} (\mathrm{rot}\,\mathfrak{E})_z &= \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \overline{\mathfrak{H}}^*}{\partial t} = -\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\eta\,\sigma_0 \cos\omega t\right) \\ (\mathrm{rot}\,\mathfrak{E})_x &= 0 \\ (\mathrm{rot}\,\mathfrak{E})_y &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die elektrische Wirbelstromfeldstärke $\overline{\mathfrak{E}}_y$ wird dann durch Integration über den Blechquerschnitt gefunden. Bei Anwendung des Stokesschen Satzes ist

$$\int_0^d \int_0^b \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x}\, dx\, dy = \oint \mathfrak{E}_y\, dy = \int_0^d \int_0^b \frac{1}{2}\eta\,\sigma_0\,\omega \sin\omega\, dx\, dy \tag{13}$$

und

$$\mathfrak{E}_y = \tfrac{1}{4}\eta\,\sigma_0\,\omega \sin\omega t \cdot d. \tag{13'}$$

Die Joulesche Wärme pro Sekunde und 1 m Blechlänge ist

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\varrho}\,\overline{\mathfrak{E}}_y^2\, b \cdot d, \tag{14}$$

wobei $\overline{\mathfrak{E}}_y$ die mittlere Feldstärke des Blechquerschnitts bedeutet. Es ist

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{E}}_y^2 &= \frac{1}{16}\eta^2\sigma_0^2\omega^2 d^2 \frac{1}{T/2}\int_0^{T/2} \sin^2\omega t\, dt \\ &= \frac{1}{32}\eta^2\sigma_0^2\omega^2 d^2. \end{aligned}$$

Die Dämpfung ist durch die Beziehung

$$\vartheta_{W\,\mathrm{makr.}} = -\frac{\Delta u}{2u} = \frac{du}{dt}\cdot\frac{1}{2f\cdot u}; \quad (u = \text{Schwingungsenergie}) \tag{15}$$

definiert. Wird in diese Gleichung $du/dt$ aus Gl. (14) und $u$ aus Gl. (6) eingesetzt, so wird

$$\vartheta_{W\,\mathrm{makr.}} = -\frac{3}{16}\frac{\eta^2\pi^2 f\cdot d^2 E}{\varrho}. \tag{16}$$

Die Gültigkeit dieser Formel ist auf den Bereich unterhalb der Grenzfrequenz beschränkt.

Die Größe $\eta = dB/d\sigma$ wurde aus statischen Zugmessungen bestimmt. Es ergab sich, daß $\eta$ unabhängig von der Zugspannung und nur von der Magnetisierung abhängig ist. Infolge der entmagnetisierenden Wirkung der Probenenden und der damit verbundenen ungleichmäßigen Magnetisierung mußte $\eta$ über die ganze Probenlänge als Mittelwert gemessen werden.

Die Gl. (16) für die makroskopische Wirbelstromdämpfung enthält die zwei veränderlichen Größen $\eta$ und $f$. Betrachten wir zunächst $f$ als Parameter und überprüfen die Abhängigkeit $\vartheta(\eta)$. In Fig. 6 ist $\vartheta(\eta)$ als Funktion der mittleren Induktion $\bar{B}$ bei konstanter Frequenz dargestellt. Die Kurve 1 zeigt das Verhalten von $\vartheta_{W\,\mathrm{makr.}}$ beim 6. Oberton ($f = 489—480—500$ Hz). Die Änderung der Resonanzfrequenz mit der Magnetisierung ist eine Folge des $\Delta E$-Effektes. Kurve 2 ist beim 3. Oberton ($f = 348-341-357{,}5$ Hz) gemessen. Kurve 3 ist theoretisch berechnet, wobei $\eta$ den statischen Messungen in Abhängigkeit von der mittleren Magnetisierung entnommen ist. Der Maximalwert von $\vartheta_{W\,\mathrm{makr.\ errechnet}}$ ist dabei dem Maximalwert $\vartheta_{W\,\mathrm{makr.\ gemessen}}$ der Kurve 1 angeglichen worden.

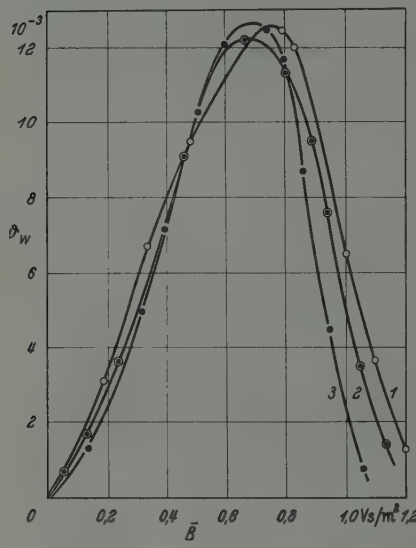



Fig. 6. Die makroskopische Wirbelstromdämpfung in Abhängigkeit von der mittleren Induktion $\bar{B}$. (Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni.) *1* Gemessen beim 6. Oberton, 480 bis 500 Hz; *2* gemessen beim 5. Oberton, 348 Hz; *3* errechnet, bezogen auf gleiche Maximalwerte

Der Charakter der 3 Kurven ist der gleiche. Im abfallenden Ast sind Abweichungen vorhanden. Da $\eta$ quadratisch in die Dämpfung eingeht, können verhältnismäßig kleine Meßfehler die Abweichungen erklären. Außerdem erschwert die unvermeidliche ungleichmäßige Magnetisierung den Vergleich des Experimentes mit der Theorie.

Nach der Theorie der makroskopischen Wirbelströme steigt die Dämpfung unterhalb der Grenzfrequenz $f_g$ linear mit der Frequenz an, biegt im Bereich der Grenzfrequenz um und hat oberhalb der Grenzfrequenz eine proportional zu $\sqrt{f_g/f}$ fallende Tendenz. Die Grenzfrequenzformel $f_g = \dfrac{\varrho}{\pi \mu_0 \mu d^2}$ ergibt für das Eisen-Nickel-Blech mit 60% Nickel einen Wert von 1900 Hz. Dabei ist eine reversible Permeabilität $\mu_r = 550$, die bei der Vormagnetisierung maximaler Dämpfung gemessen worden ist, in Anrechnung gebracht. Die Messungen (Fig. 7) zeigen demgegenüber schon zwischen 400 und 500 Hz einen Abfall der Dämpfung, wobei sich die Frage ergibt, ob die Grenzfrequenz soweit nach kleineren Frequenzen verschoben ist, oder ob nicht die Ursache dieses Abfalls anderswo zu suchen ist. Eine Ungenauigkeit bei der Berechnung der Wirbelstromdämpfung geht durch das quadratische Glied von $\eta = dB/d\sigma$ ein. Die in die Rechnung eingeführten Werte sind statisch gemessen.

Es ist aber durchaus möglich, daß $\eta$ bei höheren Frequenzen kleiner wird und dadurch die Dämpfung bereits unterhalb der Grenzfrequenz abfällt. Versuche, $\eta$ dynamisch im Frequenzbereich zwischen 200 und 1000 Hz zu messen, zeigten größere Schwierigkeiten, so daß bisher einwandfreie Ergebnisse nicht erhalten wurden. Die Messungen deuten aber mit ziemlicher Sicherheit auf eine Abnahme von $\eta$ mit der Frequenz hin.

Die hohen Dämpfungswerte im Gebiet der niedrigen Frequenzen haben nicht, wie leicht vermutet werden könnte, apparative Ursachen. Da die Wirbelstromdämpfung als Differenz aus Gesamtdämpfung und mechanischer Restdämpfung bei magnetischer Sättigung ermittelt wird, kommt diese Fehlerquelle nicht in Betracht. Die mechanische Restdämpfung zeigt im ganzen Frequenzgebiet keine Besonderheiten, die auf Resonanzen und zusätzlichen Energieverlust hinweisen könnten. Die Frage, woher diese hohe spannungsunabhängige Dämpfung herrührt, muß noch offengelassen werden. Vielleicht sind es Nachwirkungseffekte, die noch weiterer Untersuchung bedürfen. Größenordnungsmäßig stimmen Versuch und Theorie überein.

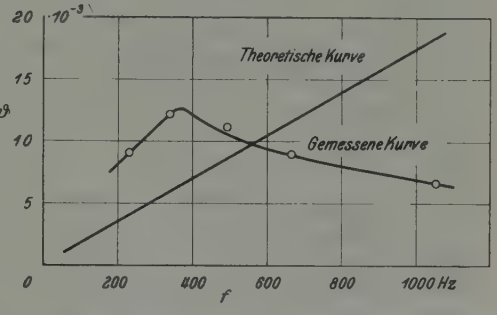



Fig. 7. Die makroskopische Wirbelstromdämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz. (Eisen Nickel-Legierung mit 60% Ni.)

## Untersuchungen an Eisen-Nickel-Legierungen mit 15, 25, 28 und 36% Nickel und an Karbonyleisen

Die Dämpfungsmessungen an Hyperm 36 und einigen anderen Nickellegierungen sowie an Karbonyleisen sollen nur kurz in den Ergebnissen wiedergegeben werden, weil das Grundsätzliche bereits in den vorangehenden Abschnitten besprochen worden ist. Bei Hyperm 36 sind folgende Eigenschaften bemerkenswert:

1. Die Dämpfung ist im entmagnetisierten Zustand verhältnismäßig groß.

2. Die Dämpfung zeigt in kleinen bis zu mittleren Feldern eine stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Spannungsamplitude, die sich erst bei hohen Feldern verliert.

3. Der steile Anstieg der Dämpfung, der bei der 60%igen Eisen-Nickel-Legierung bei den Feldern zwischen 0 und 7 Amp/cm beobachtet wurde, hat sich wesentlich verflacht.

4. Der $\Delta E$-Effekt ist recht groß. Das Minimum des $E$-Moduls ist entsprechend dem weniger stark ausgeprägten Maximum der Dämpfung bedeutend schwächer ausgebildet und bleibt bei Frequenzen von 845 Hz und höher nur noch andeutungsweise erhalten.

In Fig. 8 sind als Beispiel die Messungen beim 6. Oberton ($f = 552$—548—582 Hz) wiedergegeben. Neben der mikroskopischen Wirbelstromdämpfung, die bei 552 Hz mit $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ von nahezu gleicher Größe wie die der 60%igen Nickel-Eisen-Legierung ist, ist ein großer spannungsabhängiger Dämpfungsanteil vorhanden, der im entmagnetisierten Zustand ein Maß der magnetomechanischen Hysterese ist.

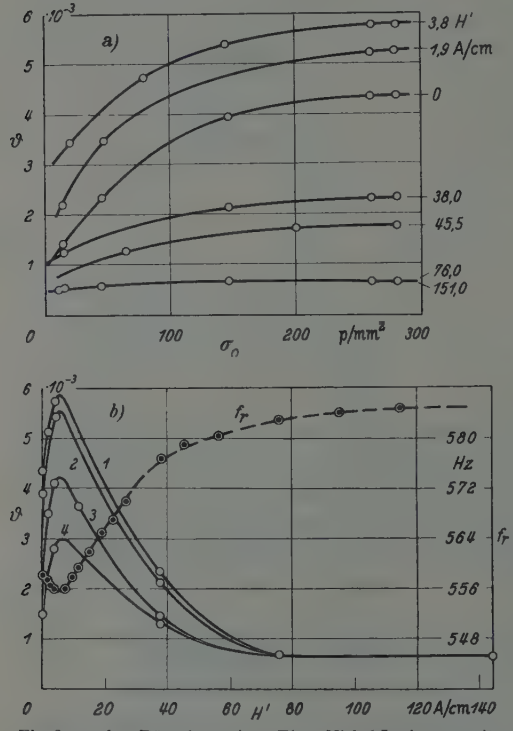



Fig. 8 a u. b. Dämpfung einer Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni. 6. Oberton; $f = 552$—548—582 Hz. a Als Funktion der Spannungsamplitude; b als Funktion des Feldes. *1* $\sigma_0 = 260$ p/mm²; *2* $\sigma_0 = 146$ p/mm²; *3* $\sigma_0 = 46$ p/mm²; *4* $\sigma_0 = 15$ p/mm²

Mit der Vormagnetisierung überlagert sich die magnetische Hysteresedämpfung der magnetomechanischen Dämpfung, die beide meßtechnisch nicht voneinander zu trennen sind. Die magnetomechanische Hysterese wird mit der Magnetisierung kleiner, dagegen ist die magnetische Hysterese im entmagnetisierten Zustand Null, wächst mit der Magnetisierung an und strebt mit der Sättigung wieder gegen Null. Die magnetomechanische Hysterese wird in einer folgenden Abhandlung noch einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Der Energieverlust bei einmaligem Durchlaufen einer Hystereseschleife im RAYLEIGH-Gebiet ist

$$W = \frac{4}{3} \alpha \mu_0^2 H^3 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{\mu_0} \frac{d\mu_r}{dH} \quad \text{und} \quad H = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \sigma \frac{dB}{d\sigma}.$$

Bei einem scheinbaren Feld von $6{,}0 \cdot 10^2$ Amp/m wurde bei einer Spannung $\sigma = 100$ p/mm² $= 100 \cdot 10^2$ Ws/m³ aus der obigen Formel auf Grund

der gemessenen Werte von $dB/d\sigma$, $\mu_r$ und $d\mu_r/dH$ ein Hystereseverlust von $0{,}1 \cdot 10^{-1}$ Joule/m³ (0,1 erg/cm³) errechnet. Die Dämpfungsformel $\Delta\mu = \vartheta \cdot 2u$ ergibt bei gleicher Spannungsamplitude und einem gemessenen $\vartheta = 1 \cdot 10^{-3}$ einen Energieverlust von $0{,}2 \cdot 10^{-1}$ Joule/m³ pro

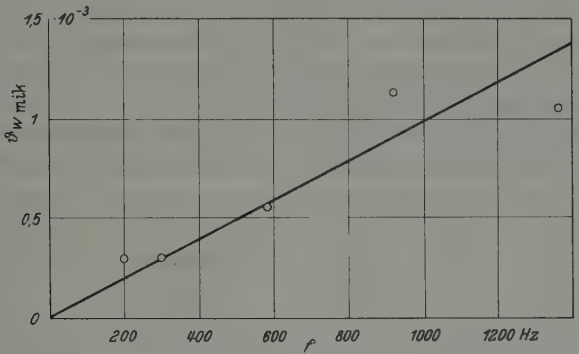



Fig. 9. Die mikroskopische Wirbelstromdämpfung als Funktion der Frequenz (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni.)

Schwingung. Leider ist es nicht möglich, einen absoluten Vergleich beider Berechnungen zu geben, da uns die Höhe der reinen magnetischen Hysteresedämpfung unbekannt ist. Größenordnungsmäßig sind die Werte

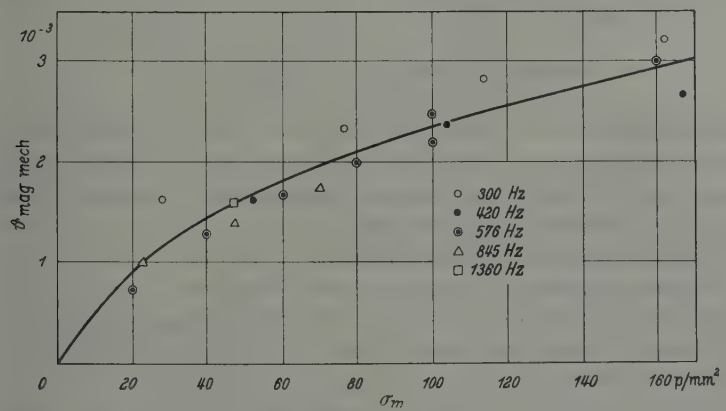



Fig. 10. Die magnetomechanische Dämpfung. (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni.)

aber durchaus vergleichbar, so daß die RAYLEIGH-Beziehung über die Dämpfungsmessungen eine qualitativ gute Bestätigung erfährt.

In den Fig. 9 und 10 sind die Anteile der mikroskopischen Wirbelstromdämpfung und der magnetomechanischen Hysteresedämpfung bei verschiedenen Frequenzen und Spannungen aufgetragen. Bei der Bestimmung der mikroskopischen Wirbelstromdämpfung ist keine große Genauigkeit zu erwarten. Doch ist auch hier ein angenähert linearer

Frequenzgang zu erkennen. Die magnetomechanische Hysteresedämpfung ist, wie es auch die Theorie fordert, frequenzunabhängig.

Die makroskopische Wirbelstromdämpfung ist verhältnismäßig klein. Dieser niedrige Wert erklärt sich aus dem hohen spezifischen Widerstand $\varrho = 0{,}738 \cdot 10^{-6}\,\Omega \cdot \mathrm{m}$ und den viel kleineren Ummagnetisierungen unter Zug. In Fig. 11 ist die maximale Wirbelstromdämpfung als Funktion der Frequenz wiedergegeben. Wieder wird bei 600 Hz, weit unterhalb der Grenzfrequenz, ein steiler Anstieg und ein sich daran anschließender Abfall gefunden. Die gemessenen Werte liegen beträchtlich höher als die Werte der theoretischen Kurve. Ein wesentlicher Grund hierfür ist

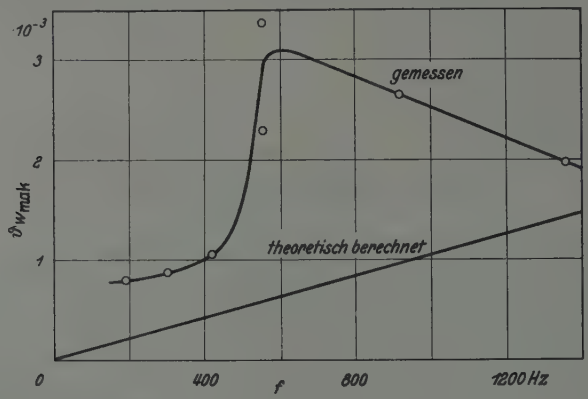



Fig. 11. Die makroskopische Wirbelstromdämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz. (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni.)

in der Villariumkehr des Materials zu suchen. Bei der vorhandenen ungleichmäßigen Magnetisierung ist der Villari-Punkt zu einem größeren Bereich, in dem das $dB/d\sigma$ zu klein gemessen wird, erweitert. Die in Gl. (16) eingesetzten Werte von $dB/d\sigma$ sind zu klein und verfälschen somit die theoretische Vergleichskurve.

Die Dämpfungsmessungen an Eisen-Nickel-Proben mit 15, 25 und 28% Ni zeigen keine Besonderheiten. Die Dämpfung ist klein und bei der 15 und 25%igen Nickelprobe ohne ferromagnetischen Einfluß. Die Messungen wurden bei 530 bzw. 522 Hz durchgeführt. Die 15%ige Nickel-Eisen-Probe ist schwer zu magnetisieren, so daß die mechanischen Spannungen schon allein dadurch keine magnetischen Vorgänge in Gang bringen können. Die Probe besteht aus einem heterogenen Gemenge ferromagnetischer $\alpha$ und paramagnetischer $\gamma$-Phase. Die dadurch bedingte innere Entmagnetisierung und die höheren inneren Spannungen des Zweiphasengebietes erklären die schwere Magnetisierbarkeit der Probe.

Bei der fast unmagnetischen 25%igen Nickel-Eisen-Legierung wurde erwartungsgemäß kein Magnetfeldeinfluß bei der Dämpfung festgestellt.

Die 28%ige Nickel-Eisen-Legierung besaß bei sehr geringer Restdämpfung von $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ eine amplitudenabhängige Dämpfung, die im entmagnetisierten Zustand am größten war und bei $\sigma_m = 130$ p/mm² $0{,}95 \cdot 10^{-3}$ betrug. Der amplitudenabhängige Anteil war oberhalb 16 Amp/cm wieder verschwunden. Die relative Änderung des $E$-Moduls ist kleiner als 0,2%.

Ein zunächst überraschendes Resultat ergaben die Messungen an Karbonyleisen. Trotz leichter Magnetisierbarkeit waren die meßbaren Ummagnetisierungen unter Zug sehr gering. Ursache hierfür ist die geringe Magnetostriktion und die Verbreiterung des VILLARI-Punktes bei inhomogener Magnetisierung. Demzufolge waren auch die magnetische Dämpfung und die Änderung des $E$-Moduls so klein, daß von weiteren Untersuchungen Abstand genommen wurde.

Der Firma Friedrich Krupp AG, Widia-Fabrik, Essen, und Herrn Dr. H. H. MEYER, bin ich für die Herstellung der Proben zu Dank verpflichtet. Besonders danke ich Herrn Dr. v. KLITZING für manche fruchtbare Diskussion.

Dr. R. OCHSENFELD, Braunschweig,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt

# Berichtigung

zu KRÖNER, E.:

## „Die Spannungsfunktionen der dreidimensionalen isotropen Elastizitätstheorie"

[Z. Physik **139**, 175 (1954)]

Die Anmerkung 2 auf S. 186 meiner Arbeit enthielt die irrige Feststellung, Herr H. SCHAEFER habe in seiner Arbeit „Die Spannungsfunktionen des dreidimensionalen Kontinuums und des elastischen Körpers" [Z. angew. Math. Mech. **33**, 356 (1953)] nicht erkannt, daß man mit biharmonischen Spannungsfunktionen auch bei räumlichen Problemen auskomme. Dabei war der Begriff „Spannungsfunktionen" definiert als „Funktionen, mit deren Hilfe die Gleichgewichtsbedingungen (bei Abwesenheit von Volumenkräften) *identisch* befriedigt werden".

Die genannte Anmerkung muß berichtigt werden. Aus den Gln. (7.8), (7.13), (7.17) der SCHAEFERschen Arbeit, die ich für einen wesentlichen Beitrag zur Frage der Spannungsfunktionen halte, folgt vielmehr leicht, daß seine Spannungsfunktionen $\Psi_{ik}$ und $\Omega$ einen Satz von harmonischen und biharmonischen Funktionen darstellen, was ich bedauerlicherweise übersehen hatte. Setzt man in den genannten Gleichungen als Integral der Gl. (7.17) $\Omega = \frac{m/2}{m-1}\, x_i \Theta_i + \Theta_{ii}$, so erhält man sogleich meine Gl. (29) mit 6-komponentigem harmonischem Tensor $\psi$.

Die in meinen späteren Arbeiten von mir bevorzugten, durch meine Gl. (13) definierten Spannungsfunktionen sind von dieser Berichtigung nicht betroffen.

EKKEHART KRÖNER, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 375—391 (1955)

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

# Über die magneto-elastischen Eigenschaften einiger ferromagnetischer Eisen-Nickel-Legierungen

Von

R. Ochsenfeld

Mit 13 Figuren im Text

*(Eingegangen am 27. August 1955)*

Es wird gezeigt, daß der $\Delta E$-Effekt neben dem Magnetisierungszustand auch noch von den Ummagnetisierungen, die bei den experimentellen Messungen unwillkürlich erzeugt werden, abhängig ist. Der letztere Anteil, der errechnet werden kann, verfälscht den „wahren", nur vom Magnetisierungszustand abhängigen $E$-Modul. An den Eisen-Nickel-Legierungen mit 36 und 60% Ni werden die Verhältnisse näher untersucht.

Bei den ferromagnetischen Stoffen ist der $E$-Modul auch noch von der Spannungsamplitude abhängig, so daß das Hookesche Gesetz auch bei kleinsten Amplituden nicht erfüllt ist. Dieser mit $\delta E$ bezeichnete Effekt wird auf die magneto-mechanische Hysterese zurückgeführt, zwischen denen die einfache Beziehung $\vartheta_{\text{magn.-mech.}} = -\frac{\delta E}{E}$ besteht, die an beiden Legierungen bestätigt werden konnte. Durch ein äußeres Magnetfeld kann das „magneto-mechanische Rayleigh-Gebiet", in dem das Hookesche Gesetz nicht gilt, zusammengedrückt werden. Der Übergang vom anormalen zum Hookeschen Verhalten erfolgt bei der Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni sprunghaft. ($\vartheta_{\text{magn.-mech.}}$ gleich Dekrement der magneto-mechanischen Dämpfung.)

Es ist seit langem bekannt, daß der Elastizitätsmodul ferromagnetischer Stoffe von der Magnetisierung abhängig ist. Da der $E$-Modul durch die Bindungskräfte der Atome im Kristallgitter bestimmt wird, werden Änderungen im Kristallgefüge sich auch auf den $E$-Modul auswirken. Bei den Ferromagnetika wird durch die starke Kopplung benachbarter Spins eine Gitterverzerrung erzeugt, die sich beim Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand in einer sprunghaften Änderung des $E$-Moduls bemerkbar macht. Abgesehen von der Temperaturabhängigkeit des $E$-Moduls, die von Siegel und Quimby[1] und von Engler[2] untersucht worden ist, ist im spontan magnetisierten Zustand eine weitere Abhängigkeit von der pauschalen Magnetisierung vorhanden, die gewöhnlich als $\Delta E$-Effekt bezeichnet wird. Unter dem Einfluß eines Außenfeldes wird die Richtung der spontanen Magnetisierung in die Feldrichtung eingeordnet, wodurch die Gitterverzerrungen,

[1] Siegel, S., u. S. L. Quimby: Phys. Rev. **49**, 63 (1936).

[2] Engler, O.: Ann. Phys., Lpz. (5) **31**, 145 (1938).

die bereits durch die spontane Magnetisierung erzeugt worden sind, verschoben werden. Sie machen sich nach außen hin in einer Längenänderung und einer damit verbundenen Änderung des $E$-Moduls bemerkbar. Es ist insofern zu erwarten, daß mit steigender pauschaler Magnetisierung auch der $E$-Modul ansteigt oder, da der „normale" Wert des Elastizitätsmoduls dem magnetisch gesättigten Zustand zukommt, worauf Becker und Döring[3] bereits hingewiesen haben, der $E$-Modul mit fallender Magnetisierung kleiner wird. Die Messungen von Siegel und Quimby[1], Williams und Mitarbeitern[4], Street[5] und anderen Forschern bestätigen dies. Außerdem ist der $E$-Modul bei den Ferromagnetika noch von der Spannungsamplitude geringfügig abhängig. Dadurch wird die Kurve des $E$-Moduls, wenn sie als Funktion der Magnetisierung dargestellt wird, bei endlicher Amplitude zu einem schmalen Band verbreitert.

### 1. Der große $\Delta E$-Effekt

Bei den Dämpfungsmessungen an Eisen-Nickel-Legierungen mit 36 und 60% Nickel zeigte der $E$-Modul ein Verhalten, das mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren nicht völlig übereinstimmte. Bei diesen beiden Legierungen wurde in kleinen Feldern zunächst eine bemerkenswerte Abnahme des $E$-Moduls, der mit steigendem Feld wieder zunahm, beobachtet, während dieser anfängliche Abfall von oben zitierten Autoren im allgemeinen nicht festgestellt worden war. Allerdings zeigen die $\Delta E/E$-Kurven von Permalloy, das im longitudinalen Magnetfeld abgekühlt worden war, nach den Messungen von Williams und Mitarbeitern bei kleiner Magnetisierung auch einen kleinen Abfall. Desgleichen haben O. v. Auwers[6] und K. Nakamura[7] ein deutliches Absinken des $E$-Moduls bei geringer Magnetisierung beobachtet. Dieser Erscheinung wird jedoch wenig Beachtung geschenkt.

Der Abfall des $E$-Moduls ist aus der üblichen Vorstellung, daß durch das Eindrehen der spontanen Magnetisierung in die Feldrichtung und der damit verbundenen magnetostriktiven Längenänderung die Änderung des $E$-Moduls hervorgerufen wird, nicht zu erklären. Es schien deshalb angebracht, die Ursache dieses Abfalls näher zu untersuchen.

Die Untersuchung über den $\Delta E$-Effekt wurde im Zusammenhang mit Dämpfungsmessungen, über die an anderer Stelle berichtet wurde[8], an Blechstreifen von 30 cm Länge, 3 cm Breite und einer Dicke von 0,5 mm

[3] Becker, R., u. W. Döring: Ferromagnetismus, S. 355. Berlin 1939.
[4] Williams, H. I., R. M. Bozorth u. H. Christensen: Phys. Rev. **59**, 1005 (1941).
[5] Street, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **60**, 236 (1948).
[6] Auwers, O. v.: Ann. Phys., Lpz. (5), **17**, 83 (1933).
[7] Nakamura, K.: Z. Physik **94**, 707 (1935).
[8] Ochsenfeld, R.: Z. Physik **143**, 357 (1955).

in magnetischen Feldern zwischen 0 und 200 Amp/cm durchgeführt. Die Bleche wurden durch ein Kopfhörersystem zu Biegeschwingungen in den verschiedenen Obertönen, in deren Knotenlinien die Bleche an dünnen Drähten aufgehängt waren, zwischen 200 und 1200 Hz angeregt. Schwingungs- bzw. Spannungsamplituden konnten gemessen werden.

Der $E$-Modul erleidet bei manchen ferromagnetischen Stoffen infolge seiner Abhängigkeit von der Schwingungsamplitude beim Abklingen der Schwingung eine leichte Versetzung, die an Lissajous-Figuren beobachtet werden kann. Insofern sind die gemessenen Resonanzfrequenzen auf die

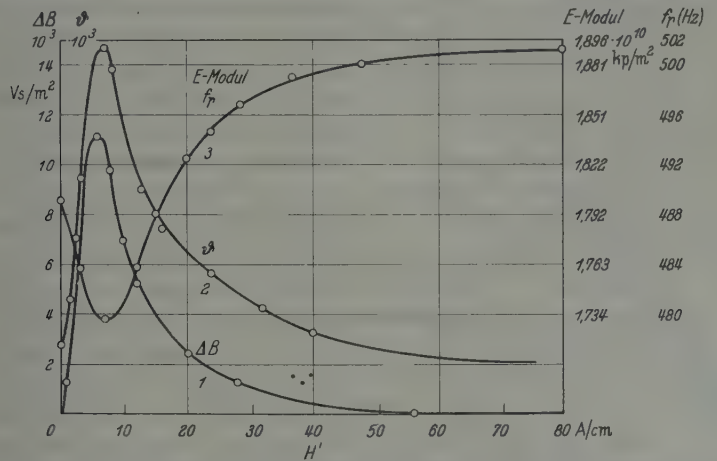



Fig. 1. Dämpfung und $E$-Modul einer Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni im magnetischen Feld. Kurve *1*: Reversible Induktionsänderungen bei Zugbelastung $\sigma_m = 100$ p/mm². Kurve *2*: Dämpfung. Kurve *3*: Resonanzfrequenz bzw. $E$-Modul

Maximalamplituden bezogen. Die Amplitudenabhängigkeit der Resonanzfrequenz der verschiedenen Obertöne, aus der der $E$-Modul errechnet wurde, ist gegenüber der durch die Magnetisierung bedingten Änderung gering. Sie wird an anderer Stelle noch behandelt werden.

In Fig. 1 ist der $E$-Modul in Abhängigkeit vom scheinbaren Außenfeld $H'$ bei einer mittleren Spannungsamplitude von 100 p/mm² dargestellt, wie er an einer Nickel-Eisen-Legierung mit 60% Nickel beim 6. Oberton (etwa 500 Hz) gemessen worden ist. In Ergänzung dazu sind die Dämpfungskurve und die Kurve, die die Induktionsänderung $\Delta B$ bei einem Zug von $\sigma_m = 100$ p/mm² wiedergibt, ebenfalls als Funktion des Feldes mit aufgezeichnet. Die augenfällige Ähnlichkeit dieser Kurven untereinander läßt einen inneren Zusammenhang vermuten.

Die $E$-Modulkurve zeigt von hohen Feldern ausgehend zunächst nur einen geringen Abfall, der bei Feldern unterhalb 40 Amp/cm steiler wird und nach Durchlaufen eines ausgeprägten Minimums bei 7 Amp/cm wieder steil bis zu $H' = 0$ ansteigt. Das Minimum ist genau an der Stelle,

wo die Dämpfung und die $\Delta B$-Kurve ihr Maximum haben. Auch der allgemeine Verlauf der Kurven läßt einen Zusammenhang unverkennbar erscheinen. In Fig. 2 sind die reversiblen Induktionsänderungen bei verschiedenen Induktionen als Funktion der Spannung dargestellt. Die Kurven lassen erkennen, daß $dB/d\sigma$ für jede Magnetisierung in dem Spannungsbereich bis 100 p/mm² konstant, also unabhängig von $\sigma$ ist und nur von der Magnetisierung abhängt. Die Konstanz kann bei wesentlich höheren Spannungen, die mit den inneren Spannungen vergleichbar sind, nicht mehr gewährleistet sein, jedoch bei Spannungen, wie sie bei den Biegeschwingungen erreicht werden, noch vorausgesetzt werden, wodurch die folgende Deutung sehr vereinfacht wird.

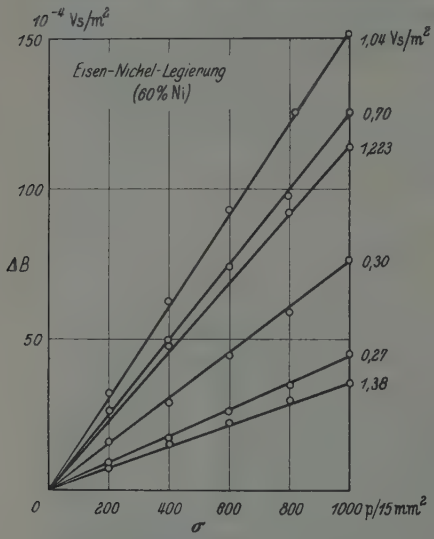



Fig. 2. Reversible Induktionsänderungen als Funktion der Spannung bei verschiedenen Induktionen. (Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni)

Wie ist der Verlauf des $E$-Moduls zu deuten? Der Abfall des $E$-Moduls in kleinen Feldern läßt sich nicht mit der Vorstellung in Einklang bringen, daß der $E$-Modul allein durch den Magnetisierungszustand und der damit verbundenen Ausrichtung der spontanen Magnetisierung in die Richtung des wirksamen Feldes bestimmt ist. Er sollte dann einen mit der Magnetisierung monoton steigenden Verlauf zeigen.

Für einen beliebig magnetischen Zustand wird, abgesehen von dem amplitudenabhängigen Teil des $E$-Moduls, das Verhältnis

$$\frac{\Delta l + \Delta l'}{\Delta \sigma} = \frac{1}{E} \tag{1}$$

den $E$-Modul bestimmen, wobei $\Delta l$ die diesem magnetischen Zustand durch eine Zugspannung $\Delta\sigma$ hervorgerufene zugehörige HOOKEsche Verlängerung und $\Delta l'$ die über die damit verknüpfte Magnetisierungsänderung hinzukommende Längenänderung sind. Dabei wollen wir uns modellmäßig vorstellen, daß die beiden Teilverlängerungen nacheinander ablaufen, indem sich der Körper bei konstant gehaltener Magnetisierung zunächst um $\Delta l$ verlängert und dann die durch den Zug bewirkte Ummagnetisierung eine zusätzliche Verlängerung um $\Delta l'$ erzeugt. Zudem wollen wir uns $\Delta l$ auch noch in zwei Teilverlängerungen zerlegt denken, in eine, die dem magnetisch gesättigten Zustand entspricht und mit $\Delta l_s$ bezeichnet werden soll, und in einen zweiten Teil $\overline{\Delta l}$, um den die durch

eine Zugspannung $\Delta\sigma$ bewirkte Längenänderung $\Delta l$ bei irgendeiner Magnetisierung von $\Delta l_s$ abweicht. Dabei soll zunächst $\Delta l'$ gleich Null angenommen werden.

Wir unterscheiden also zwei verschiedene Ursachen für den $\Delta E$-Effekt. Erstens kommt der „wahre" $\Delta E$-Effekt dadurch zustande, daß bei beliebiger Magnetisierung über die Magnetostriktion eine innere Verspannung eintritt, die den $E$-Modul verändert. Der zweite Anteil, der sich dem ersten überlagert, ist eine Folge einer nicht unbedeutenden Einwirkung des experimentellen Verfahrens auf den elastischen Zustand des zu untersuchenden Objektes. Bei der Messung des $E$-Moduls muß die untersuchte Probe Zug- oder Druckbelastungen unterworfen werden, die ihrerseits Ummagnetisierungen und damit zusätzliche Längenänderungen zur Folge haben. Beide Anteile lassen sich experimentell nicht unmittelbar getrennt erfassen, obgleich ihre funktionelle Abhängigkeit von der Magnetisierung verschieden ist. Der „wahre" $\Delta E$-Effekt ist eine monoton steigende Funktion mit der Magnetisierung oder, zweckmäßiger gesagt, eine monoton fallende mit abnehmender Magnetisierung; der zweite Anteil kann mit der Magnetisierung größer und kleiner werden. Er ist es, der das Minimum der Kurve 3 in Fig. 1 verursacht.

Es ist sinnvoll, die $E$-Modulsänderungen auf den $E$-Modul des magnetisch gesättigten Zustandes $E_s = 1\Big/\frac{dl_s}{d\sigma}$ zu beziehen, weil beide Zusatzverlängerungen $\overline{\Delta l}$ und $\Delta l'$ daselbst Null werden. Die einzelnen Anteile des $\Delta E$-Effektes, die mit $\frac{\overline{\Delta E}}{E}$ und $\frac{\Delta E'}{E}$ bezeichnet werden sollen, können theoretisch getrennt behandelt werden, indem in der Beziehung (1), in der erweiterten Form

$$\frac{(\Delta l_s + \overline{\Delta l}) + \Delta l'}{\Delta\sigma} = \frac{1}{E} \tag{1'}$$

einmal $\overline{\Delta l} =$ Null und das andere Mal $\Delta l' =$ Null gesetzt wird.

Die Änderung des $E$-Moduls ist durch die beiden Glieder $\frac{\overline{\Delta l}}{\Delta\sigma}$ und $\frac{\Delta l'}{\Delta\sigma}$ gegeben, von denen das zweite einer einfachen rechnerischen Behandlung zugänglich ist. Zu diesem Zwecke nehmen wir an, daß die mit der Spannungsänderung verknüpfte Magnetisierungsänderung einem fiktiven Feld $H^* = \frac{dB}{d\sigma}\frac{\sigma}{\mu_r\mu_0}$ zugeschrieben werden kann, so daß $\frac{\Delta l'}{\Delta\sigma}$ proportional $\frac{\Delta l'}{\Delta H^*}$ ist. Unter Benutzung der thermodynamischen Grundgleichung

$$\frac{dl'}{dH} = \frac{dB_i}{d\sigma} \tag{2}$$

wird die Änderung $\frac{dl'}{d\sigma}$ auf eine der Messung zugängliche Größe $\frac{dB_i}{d\sigma}$ zurückgeführt. Weiter können wir zunächst $\overline{\Delta l} =$ Null setzen, da der

Einfluß des Magnetisierungszustandes auf den $E$-Modul hier unberücksichtigt bleiben soll. Es ist dann

$$\frac{1}{E} = \frac{\Delta l_s + \Delta l'}{\Delta \sigma} = \frac{1}{E_s} + \frac{\Delta l'}{\Delta \sigma} \tag{3}$$

und

$$\frac{1}{E}_{\Delta\sigma \to 0} = \frac{1}{E_s} + \frac{dl'}{d\sigma}.$$

Da

$$\frac{dl'}{d\sigma} = \frac{dl'}{dH} \cdot \frac{dH}{d\sigma} = \frac{1}{\mu_r \mu_0} \frac{dB}{d\sigma} \cdot \frac{dB_i}{d\sigma} \cong \frac{1}{\mu_r \mu_0} \left(\frac{dB}{d\sigma}\right)^2$$

ist, läßt sich der $E$-Modul in der Form

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_s} + \frac{1}{\mu_r \mu_0} \left(\frac{dB}{d\sigma}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta E'}{E} = \frac{1}{\mu_r \mu_0} \left(\frac{dB}{d\sigma}\right)^2 \cdot E_s \tag{4}$$

darstellen. Diese Gleichung gibt den Anteil des $\Delta E$-Effektes wieder, der durch die Ummagnetisierung hervorgerufen wird. Er ist jenem Anteil überlagert, der allein schon durch den Magnetisierungszustand bestimmt ist.

Die Gl. (4) kann selbst nur eine erste Annäherung sein, deren Gültigkeit durch das Experiment erhärtet werden muß. Der Ableitung liegt die Vorstellung zugrunde, daß alle Ummagnetisierungsvorgänge gleichermaßen den $E$-Modul verändern. Die pauschale Betrachtungsweise wird aber den an sich komplizierten Ummagnetisierungsvorgängen nicht völlig gerecht. Wenn auch die Drehprozesse und die 90°-Wandverschiebungen magnetostriktive Längenänderungen zur Folge haben, trifft das für die 180°-Wandverschiebungen nicht zu, denn es ist für den Spannungstensor völlig belanglos, ob die Magnetisierung parallel oder antiparallel gerichtet ist. 180°-Wandverschiebungen kommen aber bei einem normalen polykristallinen Material nur in beschränktem Umfang vor, so daß ihr Einfluß hier vernachlässigt werden kann. Zudem hat R. BECKER gezeigt, daß die Drehprozesse und die 90°-Wandverschiebungen zu einem $\Delta E$-Effekt gleicher Größe führen. Dadurch erhält der pauschale Ansatz eine Rechtfertigung.

In der Gl. (4) wird der $\Delta E'$-Effekt im wesentlichen durch das Glied $\frac{dB}{d\sigma}$ bestimmt. Darunter sind die Induktionsänderungen in allen möglichen Richtungen zu verstehen, von denen aber nur die Komponente in Längsrichtung des Bleches gemessen werden kann. Bestimmt wird aber die magnetostriktive Verlängerung durch den Absolutbetrag der Ummagnetisierungen in Längsrichtung des Bleches. Für den entmagnetisierten Zustand und bei kleinen Feldern versagt hier unsere Meßmethode, weil die Ummagnetisierungen überhaupt nicht oder nur

zum Teil erfaßt werden können. Bei der Berechnung des $\Delta E'$-Effektes müssen deshalb die kleinen Felder ausgeschlossen werden.

Die mit dem Glied $\frac{\overline{dl}}{d\sigma}$ in Zusammenhang stehende $E$-Moduländerung ist in ihrem funktionellen Zusammenhang schwer zu erfassen. M. Kersten und R. Becker haben diesen Anteil auf Grund der Spannungstheorie des Ferromagnetismus berechnet, jedoch nur als relative $E$-Moduländerung zwischen dem magnetisch gesättigten und dem entmagnetisierten Zustand. Sie fanden für ein polykristallines Material mit kleinen inneren Spannungen den Ausdruck $\frac{\overline{\Delta E}}{E_s} = \frac{4}{5} \frac{\lambda_s^2 \chi_a \cdot \mu_0}{B_i^2} E_s$. Dadurch ist leider nur eine sehr beschränkte Überprüfung der Theorie möglich.

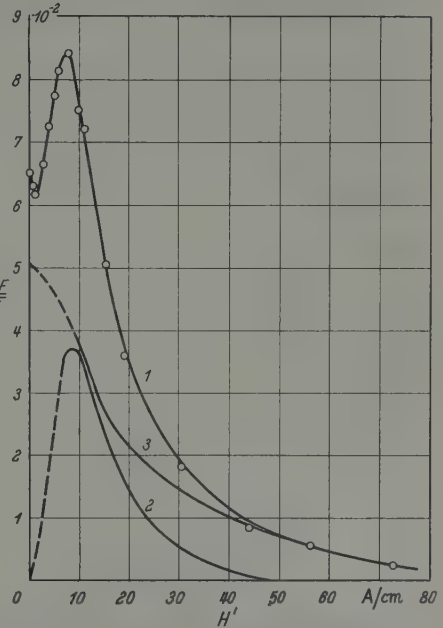



Fig. 3. Der relative $\Delta E$-Effekt einer Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni (weichgeglüht). *1* Gemessen; *2* $\Delta E'/E$ errechnet nach Gl. (4); *3* „wahrer" relativer $\Delta E$-Effekt

In Fig. 3 ist die an Eisen-Nickel mit 60% Ni gemessene relative $E$-Modulsänderung aufgetragen. Nach einer kleinen Einsattelung steigt die Kurve steil an, die nach einem Maximum bei 6 bis 8 Amp/cm ebenso steil wieder abfällt, oberhalb 40 Amp/cm flacher wird und bei 80 Amp/cm in die Nullinie einmündet. Kurve 2 gibt die auf Grund von Gl. (4) errechneten Effekte nach den in Tabelle 1 aufgeführten Meßwerten wieder. Wie man erkennt, beträgt bei

*Tabelle 1.* $\Delta\sigma = 10^5$ kp/m²

| $H'$ [Amp/m] $10^{-2}$ | $\Delta B$ [Vs/m²] · $10^4$ gemessen | $\mu_r$ | $\Delta E'/E_s$ berechnet | $\Delta E/E_s$ gemessen |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 708 | 0 | 0,0475 |
| 2,27 | 39 | 691 | 0,0031 | 0,060 |
| 4,0 | 115 | 655 | 0,0289 | 0,075 |
| 7,2 | 124 | 470 | 0,0469 | 0,085 |
| 11,0 | 78 | 247 | 0,0353 | 0,070 |
| 16,0 | 45 | 130 | 0,0223 | 0,047 |
| 24 | 19 | 60 | 0,0086 | 0,0248 |
| 32 | 10 | 35 | 0,0041 | 0,0138 |
| 48 | 4 | 15,7 | 0,0014 | 0,0047 |

diesem Material der durch die Zugummagnetisierungen hervorgerufene $\Delta E$-Effekt im allgemeinen ungefähr die Hälfte des gemessenen Betrages. Daß die Kurve 2 im Ursprung beginnt, erklärt sich aus bereits oben angegebenen Gründen. In Wirklichkeit ist ein nennenswerter Betrag auch schon im Felde Null vorhanden. Ihren Höchstwert erreicht Kurve 2 bei gleichem Feld wie bei Kurve 1, wodurch der Zusammenhang zwischen dem Anstieg der $\Delta E/E$-Kurve und den Ummagnetisierungseffekten, die ausschließlich für den Anstieg verantwortlich sind, bewiesen ist. In höheren Feldern nimmt der Anteil $\Delta E'/E$ verhältnismäßig stark ab und wird bereits zu Null, woselbst der $\Delta E$-Effekt noch in bemerkenswerter Größe vorhanden ist. Die Differenz von Kurve 1 und 2 wird durch die Kurve 3 wiedergegeben. Sie stellt den „wahren" $\Delta E$-Effekt dar, also jenen Anteil, der ohne experimentellen Eingriff dem Material und seinem spezifischen Magnetisierungszustand zugeschrieben werden muß.

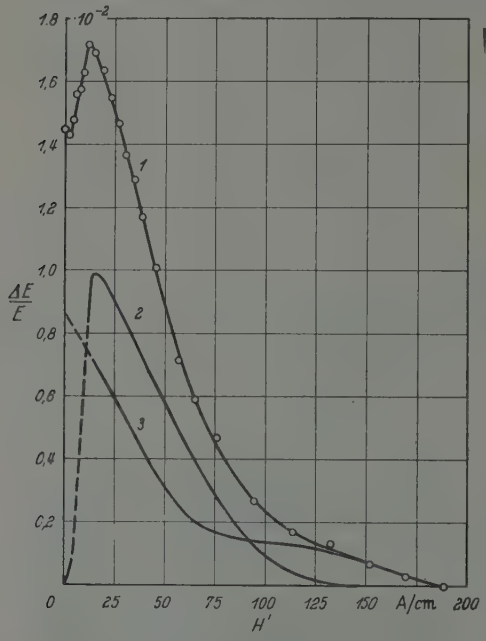



Fig. 4. Der relative $\Delta E$-Effekt einer Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni (nach Reckung; $\sigma = 26{,}6$ kp/mm²). *1* Gemessen; *2* $\Delta E'/E$ errechnet nach Gl. (4); *3* „wahrer" relativer $\Delta E$-Effekt

Für den entmagnetisierten Zustand ergibt die BECKER-KERSTENsche Formel für $\overline{\Delta E}/E$ für die an dieser Eisen—Nickel-Probe gemessenen Werte von $\chi_a = 4\pi \cdot 56$, $\lambda_s = 25 \cdot 10^{-6}$, $E_s = 1{,}89 \cdot 10^{10}$ kp/m² und $B_i = 4\pi \cdot 0{,}1150$ Vs/m² den Betrag von $4{,}0 \cdot 10^{-2}$. Dieser Wert, der noch um den nicht genau bestimmbaren Anteil $\Delta E'/E$ im Feld Null erhöht werden muß, fügt sich gut in den experimentellen Befund ein (s. Fig. 3).

Der $\Delta E$-Effekt wird stark durch die inneren Spannungen beeinflußt. Wie in Fig. 4 zu sehen ist, geht der $\Delta E$-Effekt nach einer Vorbelastung von 26,6 kp/mm², die das Material über die Fließgrenze hinaus gedehnt hat, auf den fünften Teil zurück. Das Maximum verschiebt sich zu höheren Feldstärken und außerdem wird der konstante $E_s$-Modul erst bei viel höheren Feldern erreicht. Bemerkenswert ist, daß durch die Erhöhung der inneren Spannungen ganz besonders der „wahre" $\Delta E$-Effekt, wie er in Kurve 3 dargestellt ist, vermindert worden ist. Durch die Erhöhung der inneren Spannungsenergie ist die magnetische Energie

weniger wirksam geworden, indem der $E$-Modul schon durch die inneren Spannungen dem Sättigungswert $E_s$ nähergerückt ist.

Ein ebenfalls bemerkenswertes Ergebnis zeigen die Messungen an derselben Eisen-Nickel-Probe, die im Magnetfeld von 550 °C ab abgekühlt worden war. In Fig. 5 sind die Messungen wiedergegeben. Erstens fällt auf, daß das Maximum nur noch leicht angedeutet ist, während sonst sich die Kurve 1 von der der Fig. 3 nur durch einen steileren Flankenabfall unwesentlich unterscheidet. Dagegen ist der Einfluß der Zugummagnetisierungen auf weniger als die Hälfte gesunken, so daß daraus der Abbau des Maximums und auch der steilere Flankenabfall gedeutet werden können.

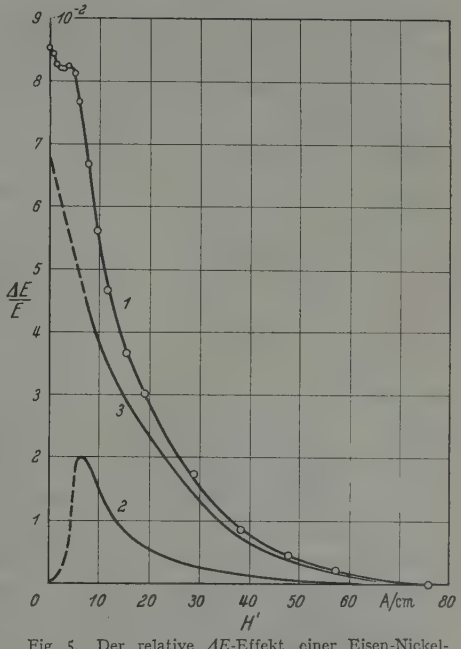



Fig. 5. Der relative $\Delta E$-Effekt einer Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni (abgekühlt im Magnetfeld). *1* Gemessen; *2* $\Delta E'/E$ errechnet nach Gl. (4); *3* „wahrer" relativer $\Delta E$-Effekt

Die Messungen an sehr weich geglühtem Eisen-Nickel mit 36% Ni ergaben einen großen $\Delta E$-Effekt von maximal 12%, demgegenüber aber einen verhältnismäßig kleinen Ummagnetisierungseinfluß, der aber noch groß genug ist, um ein ausgesprochenes Maximum im Verlauf der $\Delta E/E$-Kurve zu erzeugen.

Die neueren Messungen von Bozorth, Mason und McSkinnin[9] an Nickelstäben, die mit hohen Frequenzen durchgeführt worden sind, zeigen eine stetige Zunahme des $E$-Moduls mit der Magnetisierung. Eine Abnahme des $E$-Moduls in kleinen Feldern, wie sie von v. Auwers schwach ausgeprägt gefunden wurde, wurde nicht festgestellt. Zudem fanden diese Autoren eine Abnahme des $\Delta E$-Effektes mit steigender Frequenz. Betrug er bei $f = 5$ kHz 19%, so war er bei 10 MHz bis auf 3% zurückgegangen. Bemerkenswert ist, daß sich der $E$-Modul des entmagnetisierten oder des nicht bis zur Sättigung magnetisierten Zustandes mit steigender Frequenz dem $E$-Modul des gesättigten Zustandes näherte. Dieser interessante Befund besagt, daß der $E$-Modul nicht allein vom magnetischen Zustand selbst, d.h. von seiner pauschalen Magnetisierung abhängig ist, sondern auch durch die mechanischen Schwingungsvorgänge stark beeinflußt wird. Damit wird die hier

[9] Bozorth, Mason u. McSkinnin: Bell Syst. techn. J. **30**, 970 (1951).

vertretene Auffassung über die Einwirkung der Ummagnetisierungen auf den $E$-Modul bestätigt. Bei den hohen Frequenzen können die Ummagnetisierungen den schnellen mechanischen Impulsen nicht mehr folgen, so daß sich das elastische Verhalten dem des magnetisch gesättigten Zustandes nähert. Die amerikanischen Autoren führen diesen Befund auf Relaxation der Blochwandbewegung zurück.

### 2. Der kleine $\delta E$-Effekt

Über den Einfluß der Spannungsamplitude auf den $E$-Modul ferromagnetischer Stoffe liegen bisher in der Literatur nur wenig Untersuchungen vor. Die außer der Hookeschen Dehnung zusätzlich magnetisch bedingte Längenänderung wurde zuerst von R. Becker und M. Kornetzki[10] beobachtet und von F. Förster und W. Köster[11] an Stäben aus Nickel-Eisen-Legierungen bei kleinen Schwingungsamplituden von 38 bis $93 \cdot 10^{-6}$ mm genauer untersucht. Dabei stellten die letzteren Autoren das zunächst überraschende Ergebnis fest, daß der $E$-Modul im Bereich der von ihnen gemessenen Amplituden linear mit der Amplitude abnahm. Machen wir uns diesen Sachverhalt an Fig. 6 klar. Als Abszisse sei die Spannung $\sigma$, als Ordinate die Dehnung $\lambda$ aufgetragen. Die Hookesche Verlängerung werde durch die Gerade $OA$ wiedergegeben. Die Ergebnisse von Förster und Köster fordern für die Darstellung im $\sigma - \lambda$-Diagramm bei kleinen Spannungsamplituden einen quadratischen Verlauf der Einmündungskurve in den Nullpunkt, wie er z. B. durch den Kurventeil $OB$ angedeutet wird. Bei großen Spannungen, wobei die Fließgrenze nicht erreicht werden soll, muß die $\sigma - \lambda$-Kurve parallel zu $OA$ verlaufen und dem Kurvenast $CD$ entsprechen. Im Zwischenbereich wird die Lücke irgendwie geschlossen werden. Man ist geneigt, einen stetigen Übergang anzunehmen, wie er in der Fig. 6 gestrichelt dargestellt ist. Doch wird noch gezeigt werden, daß auch unstetige Übergänge auftreten können.

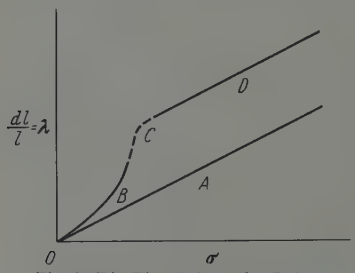


Fig. 6. Die Einmündung der Dehnungskurve im $\lambda-\sigma$-Diagramm eines Ferromagnetikums bei kleinen Spannungsamplituden

M. Kornetzki hat den Einmündungsverlauf auch theoretisch begründen können. Auf Grund des analogen Einmündungsverlaufs der Magnetisierung im Rayleigh-Gebiet kommt Kornetzki[12] zu einem Ansatz

$$\lambda = \frac{\sigma}{E_a} + \frac{\sigma^2}{E'},$$

[10] Becker, R., u. M. Kornetzki: Z. Physik **88**, 634 (1934).
[11] Förster, F., u. W. Köster: Naturwiss. **25**, 436 (1937).
[12] Kornetzki, M.: Wiss. Veröff. Siemens **17**, 410 (1938).

der der RAYLEIGH-Gleichung formell gleicht, und der unter Anwendung der Gesetze der RAYLEIGH-Schleife zu einer Beziehung

$$E = E_a\left(1 - \frac{E_a}{E'}\sigma\right)$$

führt. $E_a$ ist der $E$-Modul bei $\sigma = 0$. Diese Gleichung gibt die von FÖRSTER und KÖSTER gemessene Abhängigkeit wieder. Sie kann jedoch nur für kleine Amplituden gültig sein. KORNETZKI weist in seiner Arbeit bereits darauf hin, daß mit zunehmender Amplitude der $E$-Modul wieder

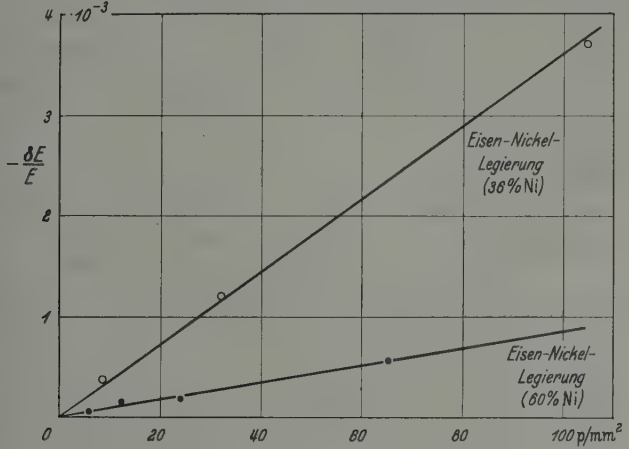



Fig. 7. Die relative Änderung des $E$-Moduls in Abhängigkeit von der Spannung. (Entmagnetisierter Zustand)

steigen muß, was auch aus der Fig. 6 ohne weiteres hervorgeht. Daß die Messungen von FÖRSTER und KÖSTER noch keine Abweichungen von der linearen Amplitudenabhängigkeit des $E$-Moduls festgestellt haben, ist ein Anzeichen dafür, daß ihre Amplituden den „magneto-mechanischen RAYLEIGH-Bereich" nicht überschritten haben.

Die Untersuchungen über die Abhängigkeit des $E$-Moduls von der Spannungsamplitude wurden ohne und mit Magnetfeld durchgeführt. Die Bleche waren im 6. und 7. Oberton zu Biegeschwingungen angeregt. Bei konstanter Erregung wurde eine Resonanzkurve aufgenommen, wobei in üblicher Weise die Resonanzfrequenz der Maximalamplitude der Schwingung zugeordnet wurde. Die Frequenzen konnten durch Vergleich mit einer Normalfrequenz bei 500 Hz bis auf 0,1 Hz genau gemessen werden. Das entspricht einer Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$. Die Meßgenauigkeit der Spannungsamplituden lag bei kleinen Amplituden bei $\pm 10\%$, bei größeren Amplituden war sie um einige Prozent besser.

In Fig. 7 ist für den entmagnetisierten Zustand die relative Änderung des $E$-Moduls für eine 36 und 60% Nickel-Eisen-Legierung als Funktion der mittleren Spannung $\sigma_m$ wiedergegeben. Die Amplitudenabhängigkeit

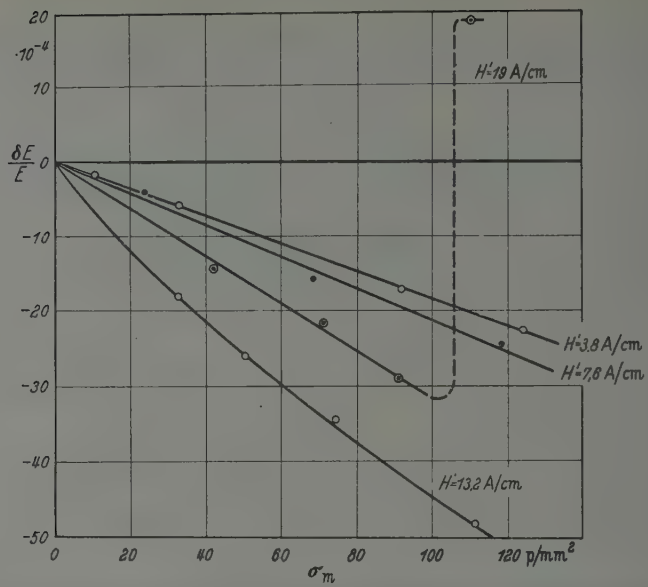



Fig. 8. Die relative Änderung des $E$-Moduls mit der Spannungsamplitude bei verschiedenen Magnetfeldern $f = 550$ Hz. (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni)

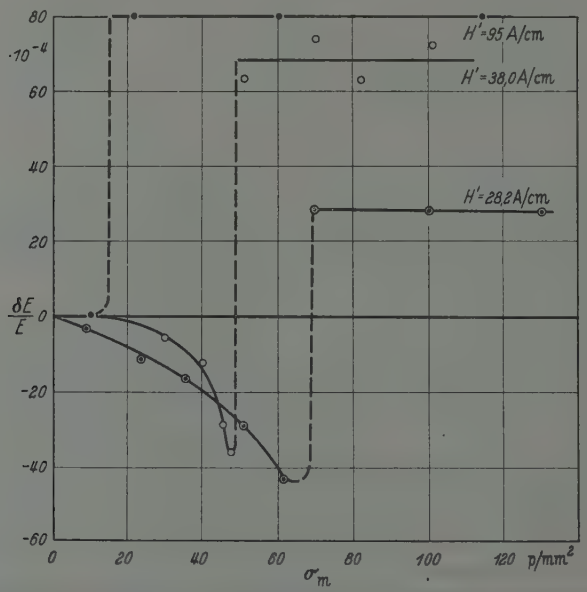



Fig. 9. Die relative Änderung des $E$-Moduls mit der Spannnungsamplitude bei verschiedenen Magnetfeldern. $f = 550$ Hz. (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni)

ist bei der 60% Nickel-Eisen-Legierung nur sehr gering, weit größer bei der 36% Nickel-Eisen-Legierung; jedoch wurde in beiden Fällen bis

zu $\sigma_m = 100$ p/mm² eine lineare Abnahme des $E$-Moduls mit der Amplitude gemessen. Die Ergebnisse von FÖRSTER und KÖSTER wurden damit qualitativ bestätigt, wenn auch bei der 60% Nickel-Legierung in den Dämpfungswerten und in der Amplitudenabhängigkeit größere Abweichungen bestehen, deren Gründe schwer anzugeben sind. Geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Legierung und verschiedene thermische Behandlung können hier großen Einfluß ausüben.

Die Amplitudenabhängigkeit des $E$-Moduls im Magnetfeld wurde an der 36%igen Nickel-Legierung weiterverfolgt. Die Meßergebnisse sind in den Fig. 8 und 9 dargestellt. In den Feldern bis etwa 13 Amp/cm wurde noch ein linearer Abfall des $E$-Moduls mit der Spannungsamplitude im Bereich der erreichten Amplituden festgestellt. Bei höheren Feldern ändert sich das Bild, indem sich an eine zunächst lineare Abnahme des $E$-Moduls eine Zunahme bei höheren Amplituden anschließt.

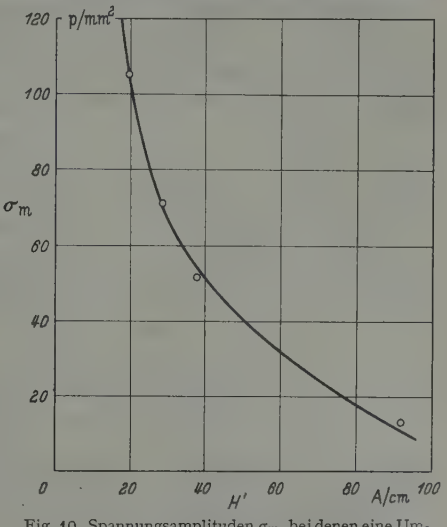


Fig. 10. Spannungsamplituden $\sigma_m$, bei denen eine Umkehr von $\delta E$ stattfindet, als Funktion des magnetischen Feldes. (Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni)

Der Anstieg erfolgt in einem engen Amplitudenbereich, so daß man bei diesem Material von einer sprunghaften Änderung des $E$-Moduls sprechen kann. Mit weiterer Felderhöhung verschiebt sich der Sprungpunkt zu kleineren Amplituden hin. In einem Feld von 96 Amp/cm konnte eine Verminderung des $E$-Moduls nicht mehr beobachtet werden. Bereits bei $\sigma_m = 20$ p/mm² fand eine Zunahme des $E$-Moduls um $8\,^0/_{00}$ statt. Nach der sprunghaften Änderung blieb der $E$-Modul bei allen Feldstärken konstant, so daß von da ab das elastische Verhalten dem HOOKEschen Gesetz folgt. Das Übergangsgebiet deutet sich durch eine stark verflachte Resonanzkurve an.

In Fig. 10 sind die Spannungsamplituden des Sprungpunktes von $E$ als Funktion des Feldes wiedergegeben. Die Kurve grenzt den Bereich des „magneto-mechanischen" RAYLEIGH-Gebietes mit seinem anormalen elastischen Verhalten gegen den Bereich mit HOOKEschem Verhalten ab. Durch das Feld wird das „magneto-mechanische RAYLEIGH-Gebiet", das im entmagnetisierten Zustand bis zu recht hohen Amplituden ausgedehnt ist, zusammengedrückt und schließlich zum Verschwinden gebracht.

Im $\sigma - \lambda$-Diagramm ist die sprunghafte Änderung des $E$-Moduls durch einen Knick gekennzeichnet (Fig. 11). Jeder der beiden Kurvenäste stellt einen besonderen elastischen Zustand dar, der untere Ast den magneto-mechanischen, der obere den Hookeschen. Bei Annäherung an den Schnittpunkt mit steigender Amplitude wird in der Nachbarschaft des Schnittpunktes der Zustand instabil und geht unstetig in den anderen über.

Bei ergänzenden Versuchen an anderen Proben aus Hyperm 36, die aus einer anderen Schmelze hergestellt waren und sich von der ersteren durch einen höheren $E$-Modul unterschieden, konnte die $E$-Modulsänderung im Grundsätzlichen bestätigt werden. Die Effekte waren aber wesentlich kleiner, so daß es nicht möglich war, zu entscheiden, ob auch hier eine sprunghafte Änderung des $E$-Moduls eintrat, obgleich der fragliche Amplitudenbereich des $E$-Modulanstiegs klein war.

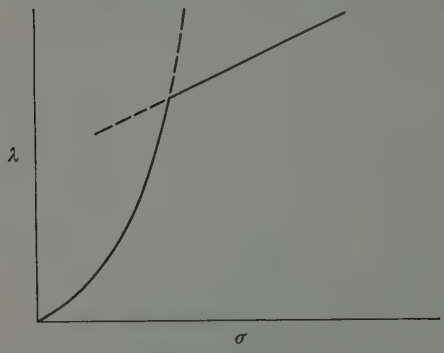


Fig. 11. Das elastische Verhalten der Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni bei mittleren magnetischen Feldern. (Schematische Darstellung)

Diese Ergebnisse sind die dynamischen Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen von R. Becker und M. Kornetzki[10] an besonders weichem, ausgeglühten Karbonyleisendraht. In statischen Torsionsversuchen stellten die Autoren fest, daß mit dem Verschwinden der magneto-mechanischen Hysterese im Magnetfeld eine Zunahme des $E$-Moduls verbunden war.

Im ersteren Teil dieser Untersuchung wurde der amplitudenunabhängige Anteil des $\Delta E$-Effektes auch auf die Magnetisierungen unter Zug, speziell auf die von der Spannung unabhängige und nur von der Magnetisierung abhängige Größe $\frac{dB}{d\sigma}$ zurückgeführt. Dieser Anteil bestimmt bei einigen ferromagnetischen Legierungen in weitem Maße den $\Delta E$-Effekt. Dem von der Spannungsamplitude unabhängigen Anteil ist bis zu hohen Feldern ein wesentlich kleinerer spannungsabhängiger Anteil überlagert, der an die magneto-mechanische Hysterese gebunden ist und der den $E$-Modul stets verkleinert. Erst beim Überschreiten einer kritischen Spannungsamplitude wird der $E$-Modul spannungsunabhängig. (Es handelt sich hier um kleine Spannungen, die weit entfernt von den Fließgrenzspannungen sind und im allgemeinen Hookeschen Bereich liegen.) Die magneto-mechanische Hysterese und die damit gekoppelte $E$-Modulsverminderung weisen darauf hin, daß auch noch ein kleiner

Magnetisierungsanteil, der proportional dem Quadrat der elastischen Spannung ist, wirksam sein muß. Welcher Art die Ummagnetisierungen sind, ist schwer zu entscheiden. Es werden reversible und irreversible Vorgänge, ohne die die magneto-mechanische Hysterese nicht zu erklären ist, daran beteiligt sein. Wie ist nun der sprunghafte Anstieg des $E$-Moduls beim Überschreiten des „magneto-mechanischen RAYLEIGH-Gebietes" zu verstehen? Nimmt man an, daß bei Spannungsamplituden, die für jede Magnetisierung eine spezifische Größe haben, größere irreversible Sprünge erfolgen, indem sich Magnetisierungsvektoren in eine dem Feld günstigere Richtung einstellen und dort festgeklemmt werden, so kann daraus eine sprunghafte Erhöhung des $E$-Moduls zustande kommen. Der $E$-Modul nimmt dann einen von der Amplitude unabhängigen Wert an, der seinem Magnetisierungszustand und dem spannungsunabhängigen $\frac{dB}{d\sigma}$ entspricht.

Die Anwendung der RAYLEIGH-Gleichung auf die magneto-mechanische Hysterese muß auf Grund des oben gemachten Ansatzes $\lambda = \frac{\sigma}{E_{\text{II}}} + \frac{\sigma^2}{E'}$ zu einem Ausdruck über den magneto-mechanischen Verlust führen, der formal mit der Hysterese-Verlustformel im RAYLEIGH-Gebiet übereinstimmt. Für den Hystereseverlust gilt daselbst

$$W_{\text{magn.}} = \frac{4}{3} \alpha \mu_0^2 H^3 \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{\mu_0} \frac{d\mu}{dH}. \tag{1}$$

Die analoge Formel für den mechanischen Verlustanteil der magneto-mechanischen Hysterese pro Meter Blechlänge mit dem Querschnitt $dq = b\,dx$ lautet dann

$$\Delta W = \frac{4 \beta \sigma^3 dq}{3} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{d\left(\frac{1}{E}\right)}{d\sigma},$$

wobei $\sigma = A\,x$ eine lineare Funktion des Abstandes $x$ von der neutralen Mittelebene ist. Die Gesamtenergie über den halben Querschnitt des Bleches bei 1 m Länge ist dann

$$W = \frac{4}{3} \beta A^3 \int_0^d x^3 b\,dx = \frac{\beta \sigma_0^3 b \cdot d}{3}$$

$A \cdot d = \sigma_0 =$ Maximalamplitude der Spannung.

$$W = \frac{\beta \sigma_0^3}{3} \tag{2}$$

ist dann gleich dem mittleren Energieverbrauch pro Volumeneinheit. Die mittlere Schwingungsenergie pro Volumeneinheit errechnet sich aus

der maximalen potentiellen Energie. Für einen Querschnitt $dq$ und 1 m Blechlänge ist

$$\Delta u = dq \int_0^{\lambda} \sigma \, d\lambda = dq \int_0^{\lambda} E \, \lambda \, d\lambda = \tfrac{1}{2} E \, \lambda^2 \, dq.$$

Da aber $\lambda = a \, x$ ist, so ist die mittlere Schwingungsenergie pro Volumeneinheit

$$\bar{u} = \frac{u}{q} = \frac{1}{q} \int_0^{d} \frac{1}{2} E \, a^2 \, x^2 \, dx = \frac{1}{6} \frac{\sigma_0^2}{E}. \tag{3}$$

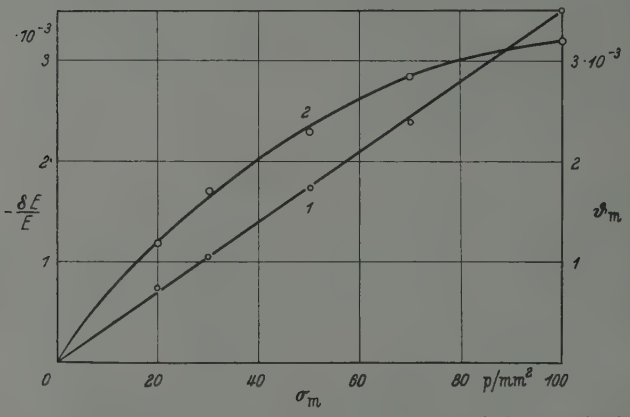



Fig. 12. Der relative $\delta E$-Effekt und die magneto-mechanische Dämpfung $\vartheta_m$ in Abhängigkeit von der Spannungsamplitude $\sigma_m$. ($H = 0$; Eisen-Nickel-Legierung mit 36% Ni.) 1: $\delta E/E$; 2: $\vartheta_m$

Das Dämpfungsdekrement der magneto-mechanischen Dämpfung ist dann nach (2) und (3)

$$\vartheta_m = \frac{W}{2\bar{u}} = -\frac{\frac{dE}{d\sigma} \cdot \sigma}{E} \quad \text{oder} \quad \frac{\vartheta_m}{\sigma} = -\frac{1}{E} \frac{dE}{d\sigma}. \tag{4}$$

Es ergibt sich die KORNETZKIsche Formel, abgesehen von einer Abweichung um den Faktor $\frac{3}{4}$. Der Unterschied erklärt sich aus der ortsabhängigen Spannung bei den Biegeschwingungen des Bleches, die KORNETZKI bei seiner Ableitung nicht berücksichtigt hat. Bei kleinen Amplituden kann $\Delta\sigma = \sigma$ gesetzt werden. Dann vereinfacht sich die obige Gleichung zu der einfachen Beziehung

$$\vartheta_m = -\frac{\delta E}{E}, \tag{4'}$$

die experimentell überprüfbar ist.

In Fig. 12 und 13 sind die beiden unabhängig voneinander gemessenen Werte von $\delta E/E$ und $\vartheta_m$ als Funktion der mittleren Spannung $\sigma_m$, die sich nach Gl. (4') überdecken sollen, dargestellt. Bei beiden Legierungen,

deren magneto-mechanische Dämpfung um fast eine Größenordnung voneinander verschieden ist, ist die Beziehung (4') recht befriedigend erfüllt.

Bei dem vorliegenden $\delta E$ handelt es sich allein um den spannungsabhängigen Anteil im Felde $H = 0$, der nicht zu verwechseln ist mit dem normalen $\Delta E$-Effekt, der eine Funktion der Magnetisierung ist. Da die

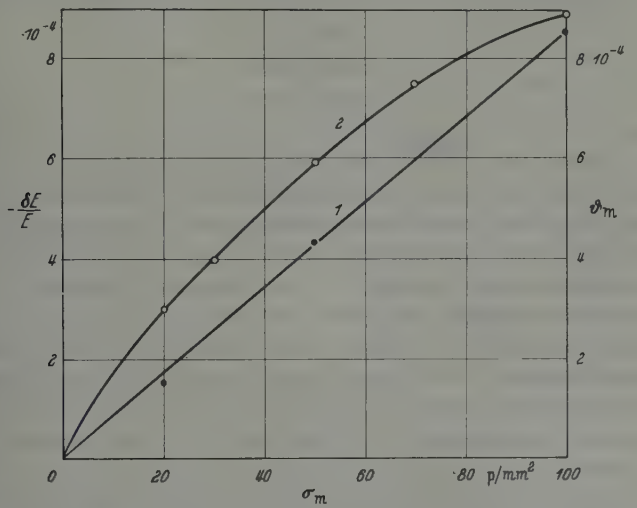



Fig. 13. Der relative $\delta E$-Effekt und die magnetomechanische Dämpfung $\vartheta_m$ in Abhängigkeit von der Spannungsamplitude $\sigma_m$. ($H = 0$; Eisen-Nickel-Legierung mit 60% Ni.) 1: $\vartheta E/E$; 2: $\delta_m$

magneto-mechanische Dämpfung nur im entmagnetisierten und feldfreien Zustand unabhängig von anderen Dämpfungserscheinungen gemessen werden kann, muß sich die Überprüfung der Formel (4') auf den entmagnetisierten Zustand beschränken. Jedoch ist die Gültigkeit der Formel trotz ihrer eingeengten Überprüfbarkeit nicht auf den feldfreien Zustand beschränkt. Sie besagt allgemein, daß mit einer magneto-mechanischen Dämpfung auch eine Änderung des spannungsabhängigen $E$-Moduls verbunden ist und daß andererseits bei Materialien mit verschwindender magneto-mechanischer Hysterese auch keine Abweichung vom HOOKEschen Gesetz zu erwarten ist.

Den Herren Dr. ZICKNER und Dr. v. KLITZING danke ich für anregende Diskussionen.

Dr. R. OCHSENFELD, Braunschweig,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 392—411 (1955)

Aus der Spektralanalytischen Abteilung
des Mineralogischen Instituts der Universität Göttingen

# Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten

Von

A. Eberhagen

Mit 1 Figur im Text

*(Eingegangen am 17. Juli 1955)*

In großen Bereichen der Naturwissenschaften, wie etwa in der Astrophysik oder der Spektroskopie, gelangt man zu Erkenntnissen über die Eigenschaften der Untersuchungsobjekte im wesentlichen durch die Strahlung, die von ihnen ausgeht. Es ist daher selbstverständlich, daß diese so weit wie möglich untersucht wird, wobei die Spektrallinien der Atome eine wichtige Rolle spielen; denn aus ihrer Intensität lassen sich wesentliche Schlüsse ziehen über die äußeren physikalischen Bedingungen, denen das Atom bei der Emission unterliegt, so daß es von großem Interesse ist, sämtliche sie bestimmenden Größen zu beherrschen. Zu diesen Größen gehört auch die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{nm}$, die ein Maß für die Stärke einer Spektrallinie darstellt, wenn man von den anderen Größen: Temperatur $T$, Teilchendichte $N$, Anregungsenergie $\varepsilon_m$ und statistisches Gewicht $g_m$ des oberen Terms absieht, die alle zusammen die von 1 cm³ Atome in den Raumwinkel 1 pro sec hineingestrahlte Intensität $I_{nm}$ ergeben:

$$I_{nm} = \frac{1}{4\pi} \cdot g_m \cdot A_{nm} \cdot \frac{N}{Z(T)} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right). \tag{1}$$

[$Z(T)$ = Zustandssumme; $\nu_{nm}$ = Frequenz der Linie des Übergangs $m \to n$.]

Diese Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission $A_{nm}$, die den Bruchteil der Atome des oberen Zustandes $m$ angibt, der pro sec durch spontane Emission eines Lichtquants in den tieferen Term $n$ übergeht, ist nach Einstein [7] scharf auseinander zu halten von den Übergangswahrscheinlichkeiten, die für die vom Strahlungsfeld der Strahlungsdichte 1 erzwungene Emission und Absorption gelten. Jedoch sind bekanntlich alle drei Größen durch entsprechende Gleichungen miteinander verknüpft, falls thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, was für die meisten interessierenden Strahlungsquellen der Fall ist (für den elektrischen Lichtbogen siehe dazu etwa [25], [26], [50] und [17]). Dem Begriff der Übergangswahrscheinlichkeit ist völlig parallel gelagert

der der Oszillatorenstärke $f_{mn}$, die die Anzahl der klassischen Oszillatoren angibt, die gefordert werden muß, damit die Absorptionswirkung *eines* Atoms beim Übergang vom unteren Niveau $n$ zum Term $m$ beschrieben werden kann. Zwischen beiden stellt die Beziehung:

$$f_{m \leftarrow n} = \frac{m \cdot c}{8\pi^2 \cdot e^2} \cdot \lambda^2 \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot A_{n \leftarrow m} \tag{2}$$

mit:

$$\frac{m \cdot c}{8\pi^2 \cdot e^2} = 1{,}51 \ [\mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{sec}]$$

den Zusammenhang her (vgl. etwa [*46*]).

Der nächstliegende Weg, um über die $A_{nm}$ (bzw. $f_{mn}$) eine Auskunft zu erhalten, ist eine quantentheoretische Berechnung; doch zeigt sich bei der Durchführung dieser Aufgabe (siehe etwa [*46*], [*1*], [*10*], [*48*]), daß dabei Matrixelemente auftreten, die die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung enthalten, so daß man hier sehr bald mit einem Rechnungsaufwand belastet ist, der selbst für elektronentechnische Hilfsmittel nur in einfachen Fällen in einem erträglichen Rahmen bleibt. Auch mit näherungsweisen Berechnungen, wobei besonders das von Fock verbesserte Hartreesche Verfahren des „selfconsistent field" wertvolle Hilfe leistet, kommt man nur langsam vorwärts. Daher sind auch bisher nur die $f_{mn}$ des Wasserstoffs vollständig und die des Heliums halbwegs berechnet worden. Bei den übrigen Elementen hat man erst wenige oder noch gar keine Werte angeben können.

Man ist also weitgehend auf die Hoffnung angewiesen, daß es auf irgendeine Weise gelingt, die $A_{nm}$ (oder $f_{mn}$) direkt zu messen. Dazu sind im Laufe der Zeit einige Verfahren entwickelt worden, von denen die Bestimmung der $f$-Werte aus der Gesamtabsorption und aus dem Brechungsindex wohl die beiden bekanntesten Methoden sind. Während im allgemeinen im ersteren Falle ein Absorptionsrohr verwendet wird, benutzte Wessel [*49*] eine Absorption durch einen Atomstrahl, dessen Dichte mit Hilfe einer elektrischen Waage ermittelt wird. Andere Verfahren ziehen den Faraday-Effekt (Magnetorotation) oder den Stark-Effekt [*33*] heran, um $f$-Werte zu messen. — Zusammenstellungen der nach diesen Methoden gemessenen Oszillatorenstärken (z. B. [*46*] oder [*2*]) zeigen jedoch, daß trotz aller Anstrengungen die Tabellen der Oszillatorenstärken weiterhin starke Lücken aufweisen.

Es liegen dagegen aus den Jahren um 1940 aus dem Utrechter Institut (vgl. etwa [*23*], [*20*], [*41*], [*42*], [*43*], [*21*], [*22*], [*31*]) einige Arbeiten vor, in denen viele *relative* Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben werden. Man benutzte hier als Strahlungsquelle den elektrischen Lichtbogen, dessen Temperatur aus der Bandenemission oder dem Vergleich der Intensitäten zweier Linien des gleichen Elementes, deren Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis bekannt war, bestimmt wurde. Mit Hilfe der Gl. (3)

können dann nach Intensitätsmessungen die $A_{nm}$ aller Linien auf eine bestimmte Übergangswahrscheinlichkeit $A_{ik}$ bezogen werden, deren Höhe willkürlich festgesetzt wird. Gelangt man durch irgendwelche Angaben oder Analogieschlüsse zu einer Kenntnis des wahren Wertes auch nur eines $A_{ik}$, so sind dann ebenfalls alle anderen $A_{nm}$ bekannt. In den genannten Utrechter Arbeiten ist auch meistens ein solcher Umrechnungsfaktor $k$ angegeben, der die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in absolute, d.h. in $\sec^{-1}$ gemessene, überführt. Ein Fehler von $k$ allerdings bedeutet dann eine systematische Abweichung aller umgerechneten $A_{nm}$ von ihrem wahren Wert, und in der Tat sind dort auch solche zu finden (siehe dazu die Ergebnisse dieser Arbeit!).

Die Methode der vorliegenden Arbeit hat mit diesem Verfahren eine gewisse Ähnlichkeit. Sie vermeidet jedoch den Umrechnungsfaktor $k$ durch eine direkte Messung der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten. Wenn sich auch herausstellen sollte, daß in den bisherigen Messungen vielleicht noch nicht der volle Umfang der möglichen Genauigkeit erreicht wurde, so daß die Ergebnisse im einzelnen noch nicht endgültig sind, so dürfte durch dieses Verfahren doch eine Möglichkeit gefunden worden sein, die großen Lücken in den Tabellen der Oszillatorenstärken zu füllen. Es sollte nicht der Sinn dieser Arbeit sein, eine weitgehend fehlerlose Liste von Übergangswahrscheinlichkeiten eines Elements aufzustellen, die Bemühungen galten vielmehr der Entwicklung einer vielleicht im einzelnen noch verbesserungsbedürftigen Meßmethode für die $A_{nm}$. Das Verfahren, nach dem in dieser Arbeit die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt wurden, beruht auf den im folgenden ausgeführten beiden Überlegungen:

1. Wie schon erwähnt, ermittelt sich die Temperatur eines heißen Gases leicht durch Vergleich der Intensitäten zweier Linien desselben Elements, die zwar in ihrer Anregungsenergie hinreichend verschieden sind, aber dennoch eine vergleichbare Stärke besitzen; denn für solche Linien gilt nach Gl. (1), wenn der Index 1 oder 2 die eine oder andere solche Linie bedeutet:

$$\exp\left(-\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}{kT}\right)=\frac{I_1}{I_2}\cdot\left(\frac{g_2\cdot A_2}{g_1\cdot A_1}\right)\cdot\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right). \tag{3}$$

Zur Temperaturbestimmung auf der Grundlage dieser Gleichung steht also nur noch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten offen. Dieses ist aber nach Messungen von van Lingen [*23*], die auf Arbeiten von Ornstein [*30*] und v. Engel und Steenbeck [*8*] beruhen, für die Kupferlinien $\lambda=5106$ Å und $\lambda=5218$ Å (oder 5153 Å) ermittelt und durch Schuttevaer und seine Mitarbeiter [*41*] und Huldt [*16*] geprüft und korrigiert worden, wie in einer vorangehenden Arbeit dargestellt wurde [*6*], in der das auch hier gültige Verfahren der Temperatur-

bestimmung beschrieben ist. Offensichtlich kann man aber auch umgekehrt bei bekannter Temperatur die Gl. (3) zur Ermittlung von unbekannten Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnissen benutzen. Das ist die Methode der Arbeiten aus dem Utrechter Institut. Noch besser verzichtet man aber zur Bestimmung des $A_2/A_1$-Verhältnisses darauf, den Temperaturverlauf explizit anzugeben und rückwärts wieder mit der jetzt für die Versuchssubstanz gültigen Gl. (3) zu koppeln, was ja ohnehin nur eine zusätzliche Fehlerquelle ist. Das erreicht man sehr naheliegend dadurch, daß man die Temperatur aus den beiden Gleichungen eliminiert, die durch Anwendung der Gl. (3) auf die Kupfer- und die zu untersuchenden Linien entstehen. Da sich die benutzten Kupferlinien um 2,36 eV unterscheiden und da nach HULDT [*16*] (siehe auch [*6*]):

$$\frac{(g\cdot A)_{5106}}{(g\cdot A)_{5218}} = 8{,}9\cdot 10^{-3}; \qquad \frac{(g\cdot A)_{5106}}{(g\cdot A)_{5153}} = 15{,}7\cdot 10^{-3}$$

ist, so daß also:

$$\frac{1}{2{,}36} = 0{,}424; \qquad \frac{\ln(8{,}9\cdot 10^{-3})}{2{,}36} = -2{,}01; \qquad \frac{\ln(15{,}7\cdot 10^{-3})}{2{,}36} = -1{,}76,$$

ergibt sich dann:

$$\left.\begin{aligned} \ln\left(\frac{g_1\cdot A_1}{g_2\cdot A_2}\right) = 2{,}01\cdot(\varepsilon_1-\varepsilon_2) - \ln\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right) + \left[\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) + 0{,}424\cdot(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\cdot\ln\left(\frac{I_{5106}}{I_{5218}}\right)\right] \\ \text{(für die Cu-Linien: } \lambda = 5106\,\text{Å} \text{ und } \lambda = 5218\,\text{Å)} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} \ln\left(\frac{g_1\cdot A_1}{g_2\cdot A_2}\right) = 1{,}76\cdot(\varepsilon_1-\varepsilon_2) - \ln\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right) + \left[\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) + 0{,}424\cdot(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\cdot\ln\left(\frac{I_{5106}}{I_{5153}}\right)\right] \\ \text{(für die Cu-Linien: } \lambda = 5106\,\text{Å} \text{ und } \lambda = 5153\,\text{Å)}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In diesen Gleichungen stehen Konstante, lediglich in den durch eckige Klammern zusammengefaßten Gliedern geht durch die Intensitäten $I$ der Abstand $r$ des Lichtbogenraumelementes von der Achse ein. Im Idealfall müßten alle Werte dieses Summanden einander streng gleich sein, doch wird das infolge der Streuung der Meßergebnisse in der Praxis kaum vorkommen. Vielmehr werden sich, falls *nur reine Streufehler* auftreten, die gemessenen Werte statistisch um den wahren Wert verteilen, so daß sich durch eine solche Mittelung die $A_1/A_2$-Verhältnisse sehr genau bestimmen lassen. Selbstverständlich ist diese Methode auch dort anwendbar, wo auf der photographischen Platte keine entsprechenden Kupferlinien mehr vorhanden sind, weil der Spektralbereich ein anderer ist. In diesem Falle wird man sich mit einer „spektroskopischen Intervallschachtelung" leicht behelfen können, indem man jetzt statt der Kupferlinien solche noch mitaufgenommenen Linienpaare der Versuchssubstanz benutzt,

deren Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis sich noch nach Gl. (4) oder (5) direkt messen ließ, und so fort.

2. Jedoch ist die Methode der Bestimmung der $A_{nm}$-Werte erst dann vollständig, wenn sie nicht nur relative, sondern auch absolute Werte angeben kann. Zwar würde man grundsätzlich nach dem eben geschilderten Verfahren mit einem einzigen in physikalischen Einheiten gemessenen Wert auskommen (wie es bei den Utrechter Arbeiten getan ist), doch gewinnt eine Tabelle von Übergangswahrscheinlichkeiten an Sicherheit, wenn sie sich auf ein ganzes „Gerüst" solcher absoluten Werte stützen kann und nur dazwischen nach der in 1. besprochenen Methode ausgefüllt ist, die offenbar gerade für ein umfangreiches Meßmaterial wegen der Handlichkeit und der geringen Fehlergröße besonders geeignet ist. Ein solches Gerüst wird aber am befriedigendsten aus denselben Messungen gewonnen, die auch die relativen Werte liefern.

Wir benutzen als Lichtquelle den elektrischen Lichtbogen, der in zweierlei Weise physikalischen Untersuchungen zugänglich ist: Einmal können wir aus seiner Strahlung Schlüsse auf die physikalischen Gegebenheiten in ihm ziehen. Das ist oben geschehen; man gelangt, wie wir sahen, im Zusammenhang mit unserem Problem nur zu einer Angabe der relativen $A_{nm}$-Werte. Andererseits ist der Lichtbogen aber auch ein Vorgang elektrischer Natur, die oben noch nicht berücksichtigt wurde. Die Arbeit [*6*] lieferte aber hierzu einen Ansatzpunkt. Dort wurde bei Untersuchungen der LENARDschen Hohlflammen quantitativ belegt, daß ein Element hinreichend tiefer Ionisierungsspannung bei hohen Konzentrationen die gesamte elektrische Leitfähigkeit übernimmt. Dieses Resultat bedeutet, daß alle Elektronen, die ja wegen ihrer hohen Beweglichkeit praktisch allein den Stromtransport tragen, der Ionisation des Elementes entstammen, so daß in diesem Falle:

Elektronendichte $N_e$ = Ionendichte $N_{\text{ion}}$ des Elementes wird. Damit liest sich die SAHA-Gleichung [*38*]:

$$\frac{N_{\text{ion}}}{N_{\text{neutr}}} \cdot N_e = \frac{Z_{\text{ion}}(T)}{Z_{\text{neutr}}(T)} \cdot F(T) \qquad \text{(vgl. [6])}$$

unter Einbeziehung der obigen Gl. (1) jetzt:

$$N_e^2 = 4\pi \cdot \frac{I(\nu) \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \cdot Z_{\text{neutr}}(T)}{(g_m \cdot A_{nm}) \cdot (h \cdot \nu_{nm})} \cdot \frac{Z_{\text{ion}}(T)}{Z_{\text{neutr}}(T)} \cdot F(T), \qquad (6)$$

wodurch $N_e$ unmittelbar mit der Temperatur $T$ verknüpft ist, wenn man die Linienintensität in ihrer radialen Verteilung kennt. Beide Variable $N_e$ und $T$ müssen aber mit der Stromtransportgleichung (vgl. dazu etwa [*15*]):

$$j = \frac{\sqrt{\pi \cdot N_e \cdot e^2 \cdot \lambda_e \cdot \mathfrak{E}}}{2 \cdot \sqrt{2mkT}} \cdot \alpha$$

$j$ = Stromdichte [Amp/cm$^2$]
$\alpha$ = 0,75 Korrektionsfaktor, vgl. [*35*]
$e$ = Elementarladung
$m$ = Elektronenmasse
$\lambda_e$ = mittlere freie Weglänge der Elektronen
$\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstärke im Bogen

den Gesamtstrom (in der stabilisierten Bogensäule liegen normalerweise rotationssymmetrische Verhältnisse vor!):

$$J = \int_0^{2\pi} \int_0^R j \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi$$

ergeben. Setzen wir hierin $j$ mit dem obigen $N_e$ aus Gl. (6) ein und bezeichnen wir:

$$C = \frac{\alpha \cdot 2\pi \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{4\pi \cdot e^2}}{2 \cdot \sqrt{2mk}} = 1{,}00 \cdot 10^{-8} \left[ \frac{\text{Amp}}{\text{Volt}} \cdot \text{cm} \cdot {}^\circ\text{K}^{\frac{1}{2}} \right],$$

so findet sich nach kleinen Umstellungen unmittelbar die gewünschte Übergangswahrscheinlichkeit durch:

$$\sqrt{A_{nm}} = \frac{C \cdot \mathfrak{E}}{J \cdot \sqrt{g_m} \cdot \sqrt{h \cdot \nu_{nm}}} \cdot \int_0^R \lambda_e \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot \left( Z_{\text{ion}}(T) \cdot F(T) \cdot I(r) \cdot \exp\left( \frac{\varepsilon_m}{k\,T} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r \cdot dr. \quad (7)$$

Da wir, wie gesagt, den Temperaturverlauf nach Gl. (3) bereits kennen, läßt sich diese Integration ohne weiteres graphisch durchführen. Über die in diese Gleichung mit eingehenden Fehlerquellen soll unten gesprochen werden.

Die benutzten Apparaturen und das Auswertungsverfahren sind die gleichen wie in [*6*], so daß ihre ausführliche Beschreibung hier unterbleiben kann. Die Stabilisierung erfolgte wieder durch den Wälzbogen mit der regulierbaren Luftströmung von der Anode zur Kathode nach Schnautz [*40*]. Für die Intensitätseichung wurde auch hier der Anodenkrater eines Kohlelichtbogens herangezogen, welches Verfahren durch die Arbeiten von Euler [*9*] ermöglicht wurde, der die Kratertemperatur und das spektrale Emissionsvermögen sehr genau festlegen konnte. Zur Aufnahme der Schwärzungskurve kam wieder der abgestufte Eisenbogen zur Anwendung, nur im Roten mußte Nickel einspringen (weil hier Eisen zu schwache Linien besitzt), das als Anode gegen Eisen brannte. Die Umrechnung auf die radiale Verteilung geschah auch hier mit dem von Hörmann [*15*] entwickelten Verfahren in der Abwandlung von Huldt [*16*]. Als Aufnahmematerial diente im Wellenlängenbereich $\lambda < 5800$ Å die Perutz-Silbereosin-Platte nach Vogel-Obernetter, im Bereich $\lambda > 5800$ Å die Kodak-Platte: Code I.R.E.R. Der Eberhard-Effekt

wurde durch leichtes Bürsten der Platten beim Entwickeln vermieden. Die verkleinerte Wiedergabe aller Wälzbogenlängen durch die Abbildung im Spektrographen ließ sich leicht berücksichtigen.

### Fehlerquellen der Methode

Ein wesentlicher Teil eines Referates über eine neue Meßmethode sollte eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen des Verfahrens sein. Es wird daher versucht, sämtliche Möglichkeiten, die eine systematische Verfälschung der Ergebnisse bringen können, anzugeben. Wie erwähnt, besteht die beschriebene Methode aus zwei Abschnitten: 1. Aufstellen eines „Gerüstes" von absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gl. (7) und 2. Ausfüllen dieses Gerüstes durch die handlicheren Gln. (4) oder (5). Für diese letzteren beiden Gleichungen sind jedoch nur wenige Fehlerquellen möglich; ihr Vorteil liegt ja neben ihrer bequemen Handhabung besonders auch gerade darin, daß in sie außer der Intensität keine zu messenden Größen eingehen. Es genügt daher, lediglich die Gl. (7) zu betrachten und in diesem Rahmen dort auch auf die Gln. (4) und (5) hinzuweisen, wo das Gesagte auch für sie gilt.

1. Die Gl. (7) setzt voraus, daß das zu untersuchende Element, in dieser Arbeit Strontium, den gesamten Stromtransport übernimmt. Es ist daher bei jeder Platte nachzuprüfen, ob diese wichtige Voraussetzung auch tatsächlich erfüllt ist. Das geschah hier dadurch, daß der Stromanteil abgeschätzt wurde, den die übrigen Elemente des Lichtbogenplasmas trugen. Da wie in [*6*] reinste Kohle verwendet wurde, in deren Bohrung die gut vermischte Aufnahmesubstanz:

| | |
|---|---|
| $SrCO_3$-Menge . . . . . | 45% |
| Kohlepulvermenge . . | 50% |
| $CuSO_4$-Menge . . . . | 5% |

gestopft wurde, waren diese „übrigen Elemente" praktisch nur die Luftmoleküle (Ionisierungsspannung von Cu ist 7,72 eV gegenüber 5,69 eV bei Sr!). Für Luft nimmt man im allgemeinen eine Ionisierungsspannung von etwa 10,5 eV an [*15*], [*28*]. Bildet man nun analog der Gl. (7) eine entsprechende Gleichung für den Fall, daß der Gesamtstrom bei der vorliegenden Temperatur und Feldstärke *allein* von den Luftmolekülen getragen wird, so berechnet er sich zu:

$$J^*(\text{Luft}) = C \cdot \mathfrak{E} \cdot \int_0^R \lambda_e \cdot N(\text{Luft}) \cdot T^{-\frac{1}{2}} \cdot F(T) \cdot r \cdot dr$$

$$[F(T) \text{ jetzt mit } \chi = 10{,}5 \text{ eV}].$$

Der wahre Wert von $J^*$(Luft), also $J$(Luft), ist aber noch kleiner als der Wert dieser Gleichung, wenn Strontium beim Stromtransport eine auch

nur vergleichbare Rolle spielt, weil dann ja nicht alle Elektronen der Ionisation der Luftmoleküle entstammen. Es wurden hier nur Aufnahmen zur Auswertung herangezogen, bei denen $J^*$(Luft) (!) weniger als 5% des gemessenen Gesamtstromes ausmachte. Man kommt jedoch ganz allgemein besser weiter, wenn man den Wälzbogen in einem Gas möglichst hoher Ionisierungsspannung brennen läßt, weil sich dann $J$(Gas) wesentlich leichter auf kleine Werte herabdrücken läßt. Die Ausführung dieses Gedankens war im hiesigen Institut bisher aus Mangel an Mitteln leider nicht möglich.

2. Da die Aufnahme eine gewisse Zeit beansprucht, geben die Plattenschwärzungen nur zeitlich gemittelte Intensitäten wieder und zwar sowohl was die Höhe als auch die räumliche Verteilung angeht. Die Ursache der hierdurch möglichen Fehlerquelle ist das Auftreten des in [6] beschriebenen Verdampfungs-„Berges" nach dem Zünden und Trennen der beiden Elektroden. Es wurde daher wie dort wieder darauf geachtet, daß während der Exposition der Platte keine Spannungsänderungen auftraten, weil nur dann die Lichtbogenverhältnisse konstant bleiben. Da andererseits auch Grobkörnigkeiten der Substanz oder aufgenommene Feuchtigkeit einer solchen Konstanz sehr abträglich sind, wurde auf Feinheit und gute Durchmischung der Substanz ebenso wie auf sorgfältiges, vorsichtiges Erhitzen der gefüllten Elektroden vor jeder Aufnahme besonderer Wert gelegt.

3. Die $A_{nm}$-Werte können auch insbesondere durch Verwendung fehlerhafter Angaben für die mittlere freie Weglänge der Elektronen $\lambda_e$ wegen ihres quadratischen Eingehens in die Gl. (7) verfälscht werden. Leider sind die Literaturangaben über $\lambda_e$ noch nicht so sicher, daß man sagen könnte, der dadurch mögliche Fehler sei gering. Es wurde für diese Arbeit mit:

$$\lambda_e = \frac{4 \cdot \sqrt{2}}{273^\circ\,\mathrm{K}} \cdot T \cdot \lambda_{0\,\mathrm{gas}}\ [\mathrm{cm}]$$

$$\text{mit:}\quad \lambda_{0\,\mathrm{gas}} = 8{,}0 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}$$

gerechnet, welcher Wert die Ramsauer-Querschnitte bei 4000 bis 4500° K in $N_2$ (nach [13]) und für die Ionenquerschnitte die von Maecker und seinen Mitarbeitern [24] korrigierte Gvosdoversche Formel (vgl. etwa [35]), wie sie auch durch Messungen von Gerthsen und Schulz [11] wahrscheinlich gemacht wird, berücksichtigt.

4. Auch die Feldstärke geht quadratisch in Gl. (7) ein und ist daher besonders sorgfältig zu jeder Aufnahme zu messen. Das geschah wiederum in der gleichen Weise wie in [6] durch Erhöhung der Stromstärke und Auseinanderziehen des Bogens auf ihre alte Größe und durch anschließenden Vergleich der alten und neuen Brennspannungen und Bogenlängen. Die so bestimmten Feldstärken wiesen natürlich bei den

verschiedenen Aufnahmen eine gewisse Streubreite auf, doch blieb sie relativ klein.

5. Für den in den Konstanten $C$ enthaltenen, damit ebenfalls quadratisch wirkenden Korrektionsfaktor $\alpha = 0{,}75$ schien in [*35*] auch bei Berücksichtigung der neueren Literatur die glücklichste Angabe vorgelegt zu sein.

6. Für den Temperaturverlauf ist die richtige Ermittlung des Intensitätsverhältnisses der beiden jeweils benutzten Kupferlinien von ausschlaggebender Bedeutung, da ihr Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis nach [*23*], [*41*] und [*16*] relativ sicher zu sein scheint. Man muß sich hier also besonders gegen das Auftreten von Selbst-Umkehr und -Absorption sichern, was nach dem in [*6*] geschilderten Verfahren für letztere und notfalls durch Herabsetzung der Konzentration für beide erreicht werden kann. Dieser Punkt hat auch für die Gln. (4) und (5) Bedeutung.

7. Es ist zu beachten, daß für die Gl. (7) der Bogen rotationssymmetrisch brennen muß, was aber durch einen Blick auf die Linienschwärzung leicht zu entscheiden ist.

8. Von den Zustandssummen geht glücklicherweise nur die des Ions in die Gl. (7) ein, so daß man mit dem statistischen Gewicht des Ionengrundzustandes schon fast auskommt. Genauer ist es jedoch, auch die ersten Anregungsterme mit zu berücksichtigen (nach [*35*] etwa bis zu den Laufzahlen 5. bis 7.) oder eine noch exaktere Berechnung etwa nach [*47*] durchzuführen.

9. Der größte Fehlereinfluß dürfte aber aus der Intensitätsmessung resultieren. Die hier wirksamen Faktoren seien im folgenden näher analysiert [diese Betrachtungen gelten auch wieder für die Gln. (4) und (5)]:

a) Zunächst können durch die Aufnahme (eventuell auch durch ungleichmäßige Dicke der photographischen Schicht!) und die Ausphotometrierung der Plattenschwärzungen solche Einflüsse entstehen, die nur durch sorgfältiges Arbeiten klein gehalten werden können, es sei denn, daß man sie durch eine geeignete Möglichkeit unmittelbarer Intensitätsmessung vielleicht grundsätzlich vermeiden kann, von dem dadurch eingesparten Aufwand an Zeit und Mühe bei der Auswertung ganz zu schweigen.

b) Ferner ist eine einwandfreie Aufnahme des Kohlekraters wichtig, der leider nicht immer ruhig an einer Stelle der Anode stehen bleibt, sondern auf ihr spontan hin und her springt (vgl. dazu auch [*36*]). Man kann sich aber hier helfen, indem man ihn sooft wie möglich auf die Platte mit aufnimmt in der Hoffnung, dadurch mindestens auch einmal die volle Kraterintensität zu erhalten. So ist z.B. in Fig. 1 der Krater zwölfmal enthalten, wovon dreimal eine Aufnahme der vollen Intensität

gelang. Die Figur zeigt ganz oben den abgestuften Eisenbogen, dann zweimal den Kohlekrater (mit voller Intensität!), in der Mitte die Aufnahme des Wälzbogens mit den Sr-Linien bei $\lambda = 5200 - 5500$ Å und unten zehnmal wieder den Kohlekrater, davon der obere mit voller Intensität. Unter dem Eisenbogen und zwischen den unteren Krateraufnahmen sind je zwei eingekratzte „Nullfensterchen" für die Photometrierung zu sehen. Aus [6] geht hervor, daß man für die Berechnung der Kraterintensität auch die Dispersion des Spektrographen, seinen Vergrößerungsfaktor und die Spaltbreite sorgfältig auszumessen hat.

c) Wie schon in [6] beschrieben wurde, müßte die Intensität der Wälzbogenlinien exakt durch Integration über das gesamte Linienprofil ermittelt werden, was aber dadurch umgangen werden kann, daß man die Spaltbreite erhöht, bis das Linienprofil praktisch rechteckig wird, ohne dadurch allzu häufige Überlagerungen von Spektrallinien zu verursachen. Zwar werden auch dann noch geringe Intensitätsmengen, die von den „Flanken" der Linien herrühren, nicht mit erfaßt, doch kann das leicht durch einen additiven Zusatz $X \cdot I$ zur Intensität $I$ der Linie in deren Profilmitte berücksichtigt werden ($X < 1$).

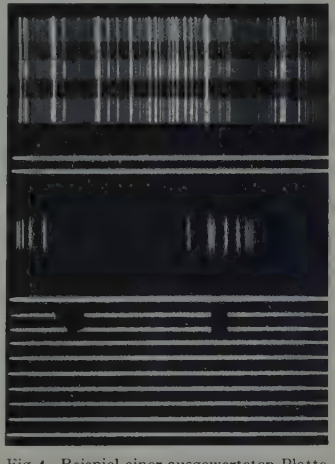


Fig. 1. Beispiel einer ausgewerteten Platte

d) Vor allem aber hat man sich gegen das Vorhandensein von Selbst-Umkehr- und -Absorption zu sichern. Wie man letztere ganz allgemein kontrolliert, ist in [6] angegeben; auch bewähren sich hier wieder die Gln. (4) und (5) besonders gut; denn weist in ihnen das den Radius $r$ enthaltende Glied nicht nur eine rein statistische Streuung, sondern einen mit $r$ variablen Gang auf, so ist sicher Selbstabsorption vorhanden. Daher kann man durch Gl. (4) und (5) nicht nur Berechnungen von $A_1/A_2$-Verhältnissen vornehmen, sondern auch Prüfungen auf Selbstabsorption. — Die Selbstumkehr, die zunächst durch Absaugen der Atome aus den äußeren, kühleren Schichten mittels des genannten Luftstromes von der Anode zur Kathode möglichst herabgesetzt wird, ist bekanntlich um so stärker, je tiefer das untere Niveau $\varepsilon_k$ liegt und mit wachsender Teilchendichte. Letztere soll aber nach Voraussetzung der Gl. (7) hoch sein, so daß man zunächst nur die $A_{nm}$-Werte von Linien mit genügend hohem $\varepsilon_k$ bekommt. Für die „tieferen" Linien ist die Konzentration zu senken, so daß ihre Übergangswahrscheinlichkeiten auf die der höheren Linien bezogen werden müssen, etwa mittels Gl. (4) oder (5). Ändert

sich das Verhältnis dieser Linien zu dem der höheren bei abnehmender Konzentration nicht mehr, so dürften diese Linien wohl von Selbstumkehr frei sein. Natürlich verschwinden bei zunehmender Verminderung der Teilchendichte die im allgemeinen schwächeren höheren Linien bald, so daß auf die bereits extrapolierten tieferen zurückgegriffen werden muß. Das ist allerdings eine mögliche Fehlerquelle, die man jedoch verringern kann, wenn man den Bogen, wie schon oben vorgeschlagen wurde, in einem Gas hoher Ionisierungsspannung brennen läßt, weil dann auch schon bei geringerer Teilchendichte die Substanz den gesamten Stromtransport zu tragen vermag. Die Sicherheit der Ergebnisse dürfte dadurch erheblich steigen. Daß auch die Selbstabsorption auf diese Weise vermindert würde, spricht ebenfalls für diesen Vorschlag.

10. Der oben erwähnte Luftstrom von der Anode zur Kathode könnte grundsätzlich in der Lage sein, zum Gesamtstrom beizutragen. Diese Möglichkeit wird aber ausgeschaltet, wenn, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, diese Strömung die Größenordnung 1 m/sec nicht sehr übersteigt, da die Geschwindigkeit der Elektronen $10^{+3}$ bis $10^{+4}$mal höher liegt.

11. Für Substanzen mit Gruppen sehr eng beieinanderliegender Linien, wie auch Strontium, ist zu beachten, daß die einzelnen „Linienfüße" die Intensität der Nachbarlinien verfälschen können. Das ist durch ein Ausphotometrieren des Linienprofils in jedem Falle zu prüfen und notfalls zu berücksichtigen.

## Meßergebnisse

Nach der beschriebenen Methode wurden die $A_{nm}$-Werte einer ganzen Reihe von Strontiumlinien ausgemessen und zwar ist im folgenden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt wird, jeder Wert durch drei Parallelmessungen belegt, so daß der mittlere Streufehler jeder Angabe unter 25% bleibt. Jedoch wurde, wie bereits betont, der Schwerpunkt der Bemühungen nicht darauf gelegt, diesen Fehler durch wiederholte Messungen herunter zu drücken, weil zu hoffen ist, daß durch die vorgeschlagenen Verbesserungen das Meßverfahren sich noch vereinfachen läßt und dadurch eine größere Sicherheit gewinnt. Andererseits zeigen aber Vergleiche der Werte dieser Arbeit mit denen anderer Autoren (die zugehörige Literatur ist in den folgenden Tabellen, soweit sie vorlag, mitverzeichnet), daß die Übereinstimmung zumeist befriedigt, was bedeuten soll, daß die Werte sich höchstens um den Faktor 2 unterscheiden. Systematische Fehler, wie sie oben aufgezählt wurden, scheinen also weitgehend ausgeschaltet zu sein. Für die Angabe der Wellenlängen der Strontiumlinien und ihre Zuordnung zu den einzelnen Übergängen wurde auf [*12*] und [*39*], bzw. auf [*12*], [*32*], [*29*], [*18*] und besonders auch

[*39*], [*37*] zurückgegriffen* und wie üblich die Termsymbole von Russell und Saunders [*37*] benutzt, vor die die Hauptquantenzahl des angeregten Valenzelektrons gesetzt wurde; nur wenn beide Valenzelektronen angeregt waren, wurde neben der hierfür üblichen gestrichenen auch noch die Konfigurationssymbolik der noch nicht abgeschlossenen Schale mitverzeichnet.

In den folgenden Tabellen finden wir in:

Spalte 1: Wellenlänge $\lambda$ in Å
Spalte 2: Termübergang
Spalte 3: Anregungsenergie in eV, $\varepsilon_m$
Spalte 4: Statistisches Gewicht des Ausgangszustandes $m$, $g_m$
Spalte 5: Statistisches Gewicht des Endzustandes $n$, $g_n$
Spalte 6: Die experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{nm}$
Spalte 7: Vergleichswerte aus der Literatur
Spalte 8: Die aus Spalte 6 abgeleiteten Oszillatorenstärken $f_{mn}$
Spalte 9: Streufehler der $A_{nm}$, $\Delta A_{nm}$ in %
Spalte 10: Koinzidenz der Linie mit $\lambda = \ldots$ Å
Spalte 11: Besondere Bemerkungen.

Es seien zunächst die *Singulettlinien* angegeben:

*Tabelle 1*

| $\lambda$ | Übergang | $\varepsilon_m$ | $g_m$ | $g_n$ | $A_{nm} \cdot 10^{-8}$ | $A_{nm} \cdot 10^{-8}$ | $f_{mn}$ | $\Delta A_{nm}$ | $\lambda$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,06 | $5\,^1D_2 - 5\,^1P_1$ | 4,31 | 5 | 3 | 0,32 | | 0,48 | 25% | | |
| 3,357 | $6\,^1D_2 -$ | 4,92 | 5 | 3 | 0,52 | | 0,40 | 20% | | |
| 5,54 | $7\,^1D_2 -$ | 5,19 | 5 | 3 | 0,004 | | 0,0025 | — | | nur 1 Messung |
| 7,24 | $6\,^1P_1 - 4\,^1D_2$ | 4,23 | 3 | 5 | 0,29 | | 0,13 | 20% | | |
| 9,823 | $7\,^1P_1 -$ | 4,82 | 3 | 5 | 0,47 | | 0,12 | 20% | | |
| 5,495 | $8\,^1P_1 -$ | 5,10 | 3 | 5 | 0,37 | | 0,075 | 20% | | |
| 0,507 | $9\,^1P_1 -$ | 5,26 | 3 | 5 | 0,27 | | 0,050 | 20% | | |
| 3,182 | $10\,^1P_1 -$ | 5,37 | 3 | 5 | (0,16 | | 0,027 | 20%) | 4313,74 | |
| 2,522 | $11\,^1P_1 -$ | 5,44 | 3 | 5 | 0,06 | | 0,011 | — | | nur 1 Messung |
| 6,066 | $4\,^1F_3 - 4\,^1D_2$ | 4,91 | 7 | 5 | 0,44 | | 0,25 | 20% | | |
| 8,326 | $5\,^1F_3 -$ | 5,14 | 7 | 5 | 0,24 | | 0,11 | 20% | | |
| 6,12 | $6\,^1F_3 -$ | 5,31 | 7 | 5 | (0,13 | | 0,055 | 20%) | 4406,85 | |
| 2,97 | $7\,^1F_3 -$ | 5,41 | 7 | 5 | (0,09 | | 0,034 | 20%) | 4253,5 | |

Wie angegeben koinzidieren drei Linien (nach [*14*]) mit nicht eingeordneten anderen, deren Intensität aber schwach zu sein scheint; denn obwohl in der Tabelle nur die „Koinzidenzintensitäten" berücksichtigt

* In der deutschen Literatur scheint eine Unklarheit über die Einordnung der Linien $\lambda = 7673{,}06$ Å und $\lambda = 7621{,}50$ Å zu herrschen. Nach [*37*] gehört $\lambda = 7673{,}06$ Å zu $5\,^1D_2 - 5\,^1P_1$ und $\lambda = 7621{,}50$ Å zu $4\,^3F_2'' - 4\,^1D_2$. In der deutschen Literatur ist zumeist das Umgekehrte verzeichnet, was wohl auf der Angabe der Arbeit [*39*] beruht, die aber später in [*37*] ausdrücklich widerrufen wurde. (In [*12*] wird $\lambda = 7621{,}50$ Å sogar für beide Übergänge verantwortlich gemacht!)

werden konnten, fallen die verzeichneten Sr-Linien nicht aus dem allgemeinen Gang der Oszillatorenstärken der Serie heraus. Die Sr-Resonanzlinie ist nicht mitverzeichnet, weil es nicht gelang, sie genügend selbstumkehrfrei zu machen. Leider finden sich bei [*41*] keine Vergleichswerte für Sr-Singulettlinien. Die Summenregel scheint, soweit das bei der vorliegenden Meßgenauigkeit und den noch fehlenden Linien zu sagen ist, bestätigt zu werden; denn die Summe der auf dem gleichen Endzustand endenden Linien [also $m^1D_2 - 5^1P_1$ und $(m^1P_1, m^1F_3) - 4^1D_2$] ergibt sich zu $\sum_m f_{mn} \approx 0{,}9$ (die später angegebenen Interkombinationslinien liefern kaum Beiträge!).

Die Tabelle 2 gibt die Werte der ausgemessenen *Triplettlinien* wieder.

Die Summe der Oszillatorenstärken der Übergänge eines Multipletts, deren Linien auf dem gleichen unteren (oberen) Term enden, scheint innerhalb der für diese Arbeit gültigen Fehlergrenze jeweils konstant zu sein. Das gilt besonders auch für die Übergänge $5\,^3D - 5\,^3P$ (siehe später!). Bei den $^3S - 5\,^3P$-Übergängen sind Vergleichswerte aus [*41*] angegeben, zu denen noch eine Bemerkung notwendig ist: Der Umrechnungsfaktor $k$, der die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in absolute in den Utrechter Arbeiten überführt, geht dort aus dem von PROKOFJEW [*34*] bei Untersuchungen über die anomale Dispersion gemessenen Verhältnis der Resonanz- und Interkombinationsresonanzlinieher vor:

$$\frac{f_{4607}}{f_{\blacksquare\blacksquare\blacksquare}} = 1660$$

und zwar mittels der Annahme, daß wegen des gleichen Spektraltypus von Ca, Sr, Ba und Mg, Zn, Cd, Hg für die ersteren der $f_{mn}$-Wert gleich dem bei Hg gemessenen [*5*]: $f_{1850} = 1{,}19$ sei. Dadurch wäre dann auch $f_{6893}$ bekannt zu $f_{6893} = 0{,}000717$, so daß auch $k$ bestimmt wäre, da der relative Wert von $A_{6893}$ gemessen war. In Wirklichkeit sind aber die Oszillatorenstärken der Resonanzlinien von Ca, Sr und Ba keineswegs gleich der von Hg, wie STEINHÄUSER [*44*], [*45*] für Ca und WESSEL für Ba [*49*] belegt haben. Sie finden nämlich:

$$f_{\text{Ca, }4227} = 2{,}27$$

$$f_{\text{Ba, }5536} = 2{,}10 \pm 0{,}25\,.$$

Für Strontium ist bisher leider kein entsprechender Wert bekannt geworden, doch sollte er nun aber wirklich ebenfalls die Größe:

$$f_{\text{Sr, }4607} = 2{,}20$$

besitzen. Der Faktor $k$ aus [*41*] wäre daher um $\frac{2{,}20}{1{,}19} = 1{,}85$ zu vergrößern und, wie man sieht, wird dann bei den Übergängen $^3S - 5\,^3P$

die Übereinstimmung hinreichend. — Für die Übergänge $^3D - 5\,^3P$ sind in [41] leider nur immer die benachbarten Linien zusammengefaßt

*Tabelle 2*

| $\lambda$ | Übergang | $\epsilon_m$ | $g_m$ | $g_n$ | $A_{nm}\cdot10^{-8}$ | $A_{nm}\cdot10^{-8}$ | $f_{mn}$ | $\Delta A_{nm}$ | $\lambda$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7070,10 | $6\,^3S_1 - 5\,^3P_2$ | 3,60 | 3 | 5 | 0,56 | 0,62 | 0,25 | 20% | | |
| 6878,38 | $- 5\,^3P_1$ | 3,60 | 3 | 3 | 0,33 | 0,36 | 0,24 | 20% | | |
| 6791,05 | $- 5\,^3P_0$ | 3,60 | 3 | 1 | 0,16 | 0,13 | 0,33 | 20% | | |
| 4438,044 | $7\,^3S_1 - 5\,^3P_2$ | 4,64 | 3 | 5 | 0,20 | 0,12 | 0,035 | 20% | | |
| 4361,710 | $- 5\,^3P_1$ | 4,64 | 3 | 3 | 0,11 | 0,07 | 0,034 | 20% | | |
| 4326,445 | $- 5\,^3P_0$ | 4,64 | 3 | 1 | 0,043 | 0,026 | 0,036 | 20% | | |
| 4962,263 | $5\,^3D_3 - 5\,^3P_2$ | 4,34 | 7 | 5 | 0,66 | | 0,35 | 20% | | |
| 4967,944 | $5\,^3D_2$ — | 4,34 | 5 | 5 | 0,25 | siehe | 0,09 | 20% | | |
| 4971,668 | $5\,^3D_1$ — | 4,34 | 3 | 5 | 0,018 | zuge- | 0,004 | 20% | | |
| 4872,493 | $5\,^3D_2 - 5\,^3P_1$ | 4,34 | 5 | 3 | 0,60 | höriger | 0,36 | 20% | | |
| 4876,06 | $5\,^3D_1$ — | 4,34 | 3 | 3 | 0,29 | Text | 0,065 | 20% | | siehe zuge- |
| 4832,075 | $5\,^3D_1 - 5\,^3P_0$ | 4,34 | 3 | 1 | 0,47 | | 0,49 | 20% | | höriger Text |
| 4030,377 | $6\,^3D_3 - 5\,^3P_2$ | 4,92 | 7 | 5 | 0,38 | | 0,13 | 20% | | |
| 4032,379 | $6\,^3D_2$ — | 4,92 | 5 | 5 | 0,07 | siehe | 0,014 | 20% | | |
| 4033,191 | $6\,^3D_1$ — | 4,92 | 3 | 5 | | zuge- | | | | |
| 3969,261 | $6\,^3D_3 - 5\,^3P_1$ | 4,92 | 5 | 3 | 0,36 | höriger | 0,14 | 20% | | |
| 3970,043 | $6\,^3D_1$ — | 4,92 | 3 | 3 | 0,24 | Text | 0,055 | 20% | | |
| 3940,800 | $6\,^3D_1 - 5\,^3P_0$ | 4,92 | 3 | 1 | 0,19 | | 0,13 | 20% | | |
| 4891,980 | $4\,^3F_4 - 4\,^3D_3$ | 4,80 | 9 | 7 | | | | | | |
| 4892,663 | $4\,^3F_3$ — | 4,80 | 7 | 7 | 0,20 | | 0,07 | 20% | | |
| 4893,12 | $4\,^3F_2$ — | 4,80 | 5 | 7 | | | | | | |
| 4868,700 | $4\,^3F_3 - 4\,^3D_2$ | 4,80 | 7 | 5 | 0,21 | | 0,09 | 20% | | |
| 4869,19 | $4\,^3F_2$ — | 4,80 | 5 | 5 | | | | | | |
| 4855,045 | $4\,^3F_2 - 4\,^3D_1$ | 4,80 | 5 | 3 | 0,25 | | 0,10 | 20% | | |
| 4337,664 | $5\,^3F_4 - 4\,^3D_3$ | 5,12 | 9 | 7 | | | | | | |
| 4337,89 | $5\,^3F_3$ — | 5,12 | 7 | 7 | 0,15 | | 0,05 | 20% | | |
| — | $5\,^3F_2$ — | 5,12 | 5 | 7 | | | | | | |
| 4319,053 | $5\,^3F_3 - 4\,^3D_2$ | 5,12 | 7 | 5 | 0,16 | | 0,055 | 20% | | |
| 4319,12 | $5\,^3F_2$ — | 5,12 | 5 | 5 | | | | | | |
| 4308,105 | $5\,^3F_2 - 4\,^3D_1$ | 5,12 | 5 | 3 | 0,20 | | 0,09 | 20% | | |
| 4087,344 | $6\,^3F_4 - 4\,^3D_3$ | 5,30 | 9 | 7 | | | | | | |
| — | $6\,^3F_3$ — | 5,30 | 7 | 7 | 0,17 | | 0,055 | 20% | | starker |
| — | $6\,^3F_2$ — | 5,30 | 5 | 7 | | | | | | Banden- |
| 4070,86 | $6\,^3F_3 - 4\,^3D_2$ | 5,30 | 7 | 5 | 0,16 | | 0,055 | 20% | | untergrund |
| — | $6\,^3F_2$ — | 5,30 | 5 | 5 | | | | | | |
| 4061,06 | $6\,^3F_2 - 4\,^3D_1$ | 5,30 | 5 | 3 | — | | — | — | | |
| 3950,81 | $7\,^3F_{4,3,2} - 4\,^3D_3$ | 5,40 | 9, 7, 5 | 7 | 0,085 | | 0,026 | 20% | | |
| 6386,501 | $6\,^3P_2 - 4\,^3D_3$ | 4,21 | 5 | 7 | — | | — | — | 6388,239 | sehr starker |
| 6369,962 | $6\,^3P_1 - 4\,^3D_2$ | 4,20 | 3 | 5 | 0,08 | | 0,027 | — | | Banden- |
| 6345,749 | $6\,^3P_2$ — | 4,21 | 5 | 5 | 0,02 | | 0,01 | — | | untergrund, |
| 6345,749 | $6\,^3P_1 - 4\,^3D_1$ | 4,20 | 3 | 3 | | | | | | jeweils nur |
| 6363,939 | $6\,^3P_0$ — | 4,19 | 1 | 3 | 0,18 | | 0,037 | — | | 1 Messung! |
| 6321,79 | $6\,^3P_2$ — | 4,21 | 5 | 3 | — | | — | | | |

angegeben. Tun wir mit den Ergebnissen dieser Arbeit das gleiche, so erhalten wir folgenden Vergleich:

*Tabelle 3*

| $\lambda$ | Übergang | $A_{nm}$ aus dieser Arbeit | $A_{nm}$ aus [41] | $A_{nm}$ (korrigiert) aus [41] |
|---|---|---|---|---|
| 4967 | $5\,^3D_{3,2,1} - 5\,^3P_2$ | $0{,}40 \cdot 10^{+8}$ | $1{,}56 \cdot 10^{+8}$ | $1{,}56 \cdot 10^{+8}$ |
| 4874 | $5\,^3D_{2,1} - 5\,^3P_1$ | $0{,}48 \cdot 10^{+8}$ | $1{,}85 \cdot 10^{+8}$ | $1{,}24 \cdot 10^{+8}$ |
| 4832 | $5\,^3D_1 - 5\,^3P_0$ | $0{,}47 \cdot 10^{+8}$ | $1{,}68 \cdot 10^{+8}$ | $0{,}65 \cdot 10^{+8}$ |
| 4032 | $6\,^3D_{3,2,1} - 5\,^3P_2$ | $0{,}22 \cdot 10^{+8}$ | $0{,}17 \cdot 10^{+8}$ | |
| 3970 | $6\,^3D_{2,1} - 5\,^3P_1$ | $0{,}31 \cdot 10^{+8}$ | $0{,}20 \cdot 10^{+8}$ | |
| 3941 | $6\,^3D_1 - 5\,^3P_0$ | $0{,}19 \cdot 10^{+8}$ | $0{,}19 \cdot 10^{+8}$ | |

Während die Übereinstimmung bei den $6\,^3D - 5\,^3P$-Übergängen genügt, sind bei $5\,^3D - 5\,^3P$ unsere Werte etwa um den Faktor 4 zu klein. Nun findet sich aber in [41] kein Hinweis dafür, daß dort der folgende Umstand berücksichtigt wurde: Die $5\,^3D - 5\,^3P$-Linien bilden zum Teil sehr enge Koinzidenzen mit den (später zu besprechenden) $5\,^3P' - 5\,^3P$-Linien, so daß teilweise sogar mit großen Gittern die Trennung kaum gelingt. Dieser Linien hat sich seinerzeit KAST [19] angenommen und ihre Intensitätsverhältnisse einzeln festgelegt. Soweit die Linien genügend isoliert lagen, stimmten die Werte von [19] mit denen dieser Arbeit gut überein (abgesehen vielleicht von $\lambda = 4811{,}881$ Å, siehe dazu aber unten!), in den anderen Fällen galt ähnliches für die Intensitätssummen. Das veranschaulicht die Tabelle 4:

*Tabelle 4*

| $\lambda$ | Übergang | rel. Int. in [19] | rel. Int. in dies. Arbeit | |
|---|---|---|---|---|
| 4962,263 | $5^3D_3 - 5^3P_2$ | 100 | 95 | |
| 4967,944 | $5^3D_2 -$ | 19,5 | 24 | von [19] ist hier der theoretische Wert angegeben, ein gemessener lag nicht vor! |
| 4971,668 | $5^3D_1 -$ | (1,2) | 1,2 | |
| 4872,493 | $5^3D_2 - 5^3P_1$ | 62 | 60 | |
| 4876,06 | $5^3D_1 -$ | 18 | 57 | |
| 4876,325 | $5^3P_1' - 5^3P_2$ | 40 | | |
| 4811,881 | $5^3P_2' -$ | 120 | 69 | |
| 4832,075 | $5^3D_1 - 5^3P_0$ | 26 | 66 | |
| 4832,075 | $5^3P_0' - 5^3P_1$ | 35 | | |
| 4722,278 | $5^3P_2' -$ | 37 | 38 | |
| 4784,320 | $5^3P_1' -$ | 25 | 30 | |
| 4741,922 | $5^3P_1' - 5^3P_0$ | 29 | 34 | |

Es wurden daher die Linien $\lambda = 4832$ Å und $\lambda = 4876$ Å in die beiden von KAST [19] angegebenen Anteile aufgespalten und so in den Tabellen der Übergangswahrscheinlichkeiten verzeichnet. Bei [41] ist aber ähnliches offenbar unterblieben; denn dort findet sich kein entsprechender Hinweis. Wird das nachgeholt, so ergibt sich in Tabelle 3 die Spalte

$A_{nm}$(korrig.). Zwar rücken, wie man sieht, die entsprechenden $A_{nm}$ mit abnehmender Wellenlänge immer mehr zusammen, aber eine hinreichende Übereinstimmung wird auch dadurch nicht erzielt. Jedoch soll trotz den Übereinstimmungen nach Tabelle 4 und denen der auf eben dem gleichen Term $5\,^3P$ endenden $6\,^3S_0 - 5\,^3P$-Übergänge mit denen von [41] und ferner der Erfüllung der oben erwähnten Summenregel die Möglichkeit offen bleiben, daß eine noch vorhandene Selbstumkehr für diesen groben Unterschied verantwortlich ist, wofür allerdings spräche, daß der Term $5\,^3P$ nur um 1,8 eV vom Grundzustand entfernt ist, so daß hier trotz sukzessiv gesenkter Konzentration immer noch genügend Sr-Atome vorhanden sein könnnen. — Die $A_{nm}$-Werte der Übergänge $6\,^3P - 4\,^3D$ sind besonders unsicher, da sie nur schwach und daher schlecht vom vorhandenen Bandenuntergrund zu trennen waren. Ähnliches gilt für die Linien der Übergänge $6\,^3F - 4\,^3D$, wo zusätzlich noch der breite Fuß der Sr-Funkenresonanzlinie störte.

Es folgen die $A_{nm}$-Werte der ausgemessenen *Interkombinationslinien:*

*Tabelle 5*

| $\lambda$ | Übergänge | $\epsilon_m$ | $g_m$ | $g_n$ | $A_{nm}\cdot 10^{-8}$ | $A_{nm}\cdot 10^{-8}$ | $f_{mn}$ | $\Delta A_{nm}$ | $\lambda$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7232,27 | $6\,^3P_0 - 4\,^1D_2$ | 4,20 | 1 | 5 | 0,55 | | 0,085 | 20% | | |
| 6892,59 | $5\,^3P_1 - 5\,^1S_0$ | 1,80 | 3 | 1 | 0,00060 | 0,00061 | 0,0013 | 20% | | |
| 3962,61 | $6\,^1D_2 - 5\,^3P_1$ | 4,92 | 5 | 3 | 0,012 | | 0,0055 | — | | nur 1 Messung |
| 4025,52 | $- 5\,^3P_2$ | 4,92 | 5 | 5 | — | | — | — | | |

Die Übereinstimmung bei der Linie $\lambda = 6892{,}59$ Å ist gut. Die Linie $\lambda = 4025{,}52$ Å wurde zwar identifiziert, aber wegen des Bandenuntergrundes nicht ausgemessen.

Für die Linien, bei denen *beide Valenzelektronen angeregt* waren, fanden sich die $A_{nm}$-Werte der Tabelle 6.

Die Linien im Roten (6000 bis 6700 Å) waren vom sehr starken Bandenuntergrund zu trennen und sind somit nicht sehr sicher; der $A_{nm}$-Wert der Linie $\lambda = 6643{,}540$ Å war dadurch sogar gar nicht anzugeben. Da aber die schon bei den Triplettlinien bestehende Summenregel innerhalb eines Multipletts sich auch hier als gültig erweist, lassen sich solche Lücken leicht schließen. Sie weist ferner darauf hin, daß die Linie $\lambda = 4811{,}881$ Å vermutlich wegen noch vorhandener Selbstumkehr etwa um den Faktor 2 zu klein bestimmt wurde, was auch schon bei Tabelle 4 und später 7 auffällt. Die Gesamtsumme der $f_{mn}$-Werte eines Multipletts liegt durchschnittlich bei:

$$\sum_{\text{Mult}} f_{mn} \approx 1{,}6\,.$$

Als Vergleichswerte finden sich in der Literatur leider nur für die $5\,^3P' - 5\,^3P$-Übergänge die in [21] gemessenen analogen Linien des Mg,

*Tabelle 6*

| $\lambda$ | Übergang | $\varepsilon_m$ | $g_m$ | $g_n$ | $A_{mn}\cdot 10^{-8}$ | $A_{mn}\cdot 10^{-8}$ | $f_{mn}$ | $\Delta A_{mn}$ | $\lambda$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6550,255 | $4\,^1D_2'' - 5\,^1P_1$ | 4,58 | 5 | 3 | 1,22 | | 1,32 | 25% | | $4\,^1D_2'' = p^2\,^1D_2$ (nur 2 Messungen) |
| 4531,348 | $- 5\,^3P_2$ | 4,58 | 5 | 5 | 0,026 | | 0,008 | 25% | | $4\,^1D_2'' = p^2\,^1D_2$ |
| 7309,41 | $4\,^1D_2' - 4\,^1D_2$ | 4,19 | 5 | 5 | 0,60 | | 0,49 | 25% | | $4\,^1D_2' = dp\,^1D_2$ |
| 6380,746 | $- 4\,^3D_1$ | 4,19 | 5 | 3 | 0,11 | | 0,12 | 40% | | $4\,^1D_2' = dp\,^1D_2$ (nur 2 Messungen) |
| 7621,50 | $4\,^3F_2'' - 4\,^1D_2$ | 4,12 | 5 | 5 | 0,14 | | 0,12 | 25% | | $4\,^3F_2'' = dp\,^3F_2$ |
| 4811,881 | $5\,^3P_2' - 5\,^3P_2$ | 4,42 | 5 | 5 | 0,69 | siehe Text | 0,24 | 20% | | $5\,^3P' = p^2\,^3P$ |
| 4876,325 | $5\,^3P_1' -$ | 4,39 | 3 | 5 | 0,65 | | 0,14 | 20% | | |
| 4722,278 | $5\,^3P_2' - 5\,^3P_1$ | 4,42 | 5 | 3 | 0,38 | | 0,22 | 20% | | |
| 4784,320 | $5\,^3P_1' -$ | 4,39 | 3 | 3 | 0,50 | | 0,18 | 20% | | |
| 4832,075 | $5\,^3P_0' -$ | 4,36 | 1 | 3 | 1,9 | | 0,23 | 20% | | |
| 4741,922 | $5\,^3P_1' - 5\,^3P_0$ | 4,39 | 3 | 1 | 0,57 | | 0,59 | 20% | | |
| 5256,903 | $5\,^3P_2'' - 4\,^3D_3$ | 4,62 | 5 | 7 | 1,22 | | 0,37 | 20% | | $5\,^3P'' = dp\,^3P$ |
| 5229,270 | $5\,^3P_2'' - 4\,^3D_2$ | 4,62 | 5 | 5 | 0,32 | | 0,13 | 20% | | |
| 5238,551 | $5\,^3P_1'' -$ | 4,62 | 3 | 5 | 1,2 | | 0,30 | 20% | | |
| 5212,980 | $5\,^3P_2'' - 4\,^3D_1$ | 4,62 | 5 | 3 | 0,025 | | 0,016 | 20% | | |
| 5222,199 | $5\,^3P_1'' -$ | 4,62 | 3 | 3 | 0,44 | | 0,18 | 20% | | |
| 5225,113 | $5\,^3P_0'' -$ | 4,62 | 1 | 3 | 1,5 | | 0,20 | 20% | | |
| 5480,84 | $4\,^3D_3' - 4\,^3D_3$ | 4,53 | 7 | 7 | 0,88 | | 0,40 | 20% | | $4\,^3D' = dp\,^3D$ |
| 5534,807 | $4\,^3D_2' -$ | 4,51 | 5 | 7 | 0,38 | | 0,13 | 20% | | |
| 5450,842 | $4\,^3D_3' - 4\,^3D_2$ | 4,53 | 7 | 5 | 0,24 | | 0,15 | 20% | | |
| 5504,17 | $4\,^3D_2' -$ | 4,51 | 5 | 5 | 0,91 | | 0,42 | 20% | | |
| 5540,052 | $4\,^3D_1' -$ | 4,49 | 3 | 5 | 0,50 | | 0,14 | 20% | | |
| 5486,12 | $4\,^3D_2' - 4\,^3D_1$ | 4,51 | 5 | 3 | 0,27 | | 0,20 | 20% | | |
| 5521,83 | $4\,^3D_1' -$ | 4,49 | 3 | 3 | 1,12 | | 0,51 | 20% | | |
| 6408,473 | $4\,^3F_4'' - 4\,^3D_3$ | 4,20 | 9 | 7 | 0,41 | | 0,37 | 25% | | $4\,^3F'' = dp\,^3F$ |
| 6546,791 | $4\,^3F_3'' -$ | 4,16 | 7 | 7 | 0,11 | | 0,07 | 25% | | schwache Linien, |
| — | $4\,^3F_2'' -$ | 4,12 | 5 | 7 | — | | — | — | | auch schon bei [37] |
| 6503,995 | $4\,^3F_3'' - 4\,^3D_2$ | 4,16 | 7 | 5 | 0,40 | | 0,36 | 25% | | schlecht vom Untergrund zu trennen. |
| 6643,540 | $4\,^3F_2'' -$ | 4,12 | 5 | 5 | — | | — | — | | |
| 6617,259 | $4\,^3F_2'' - 4\,^3D_1$ | 4,12 | 5 | 3 | 0,46 | | 0,45 | 25% | | Nur 2 Messungen |

doch ist der dortige Umrechnungsfaktor $k$ ähnlich wie in [41] zu korrigieren, da in [2] nach neueren Bestimmungen $f_{\mathrm{Mg},\,2852} = 1{,}745$ angegeben ist. Es ergibt sich dann folgender Vergleich:

*Tabelle 7*

| $\lambda$ | Übergang | $A_{nm}$ aus dieser Arbeit | Entsprechende $A_{nm}$ des Mg aus [21] |
|---|---|---|---|
| 4811,881 | $5\,^3P_2' - 5\,^3P_2$ | $0{,}62\cdot 10^8$ | $0{,}93\cdot 10^8$ |
| 4784,320 | $5\,^3P_1' - 5\,^3P_1$ | | |
| 4876,325 | $5\,^3P_1' - 5\,^3P_2$ | $0{,}65\cdot 10^8$ | $0{,}72\cdot 10^8$ |
| 4722,278 | $5\,^3P_2' - 5\,^3P_1$ | $0{,}38\cdot 10^8$ | $0{,}42\cdot 10^8$ |
| 4832,075 | $5\,^3P_0' - 5\,^3P_1$ | $1{,}90\cdot 10^8$ | $1{,}80\cdot 10^8$ |
| 4741,922 | $5\,^3P_1' - 5\,^3P_0$ | $0{,}57\cdot 10^8$ | $0{,}60\cdot 10^8$ |

Mit der Übereinstimmung darf man auch hier zufrieden sein (zur Linie $\lambda = 4811{,}881$ Å siehe oben!). — Wie schon von RUSSELL und SAUNDERS [37] konnte auch in dieser Arbeit die Linie des Übergangs $4\,^3F_2'' - 4\,^3D_3$ nicht identifiziert werden, wozu auch obendrein die hier vorhandenen Banden sehr ungünstige Bedingungen boten.

Die $A_{nm}$-Werte des *Strontiumions* wurden analog dem obigen Verfahren gewonnen, doch trat an die Stelle der Gl. (7) eine einfachere, da der Gl. (1) direkt das zugehörige $N_{\text{ion}}$ entnommen und wegen der Bedingung $N_{\text{ion}} = N_e$ in die Stromtransportgleichung eingesetzt werden konnte. Es wurden gemessen:

*Tabelle 8*

| $\lambda$ | Übergang | $\varepsilon_m$ | $g_m$ | $g_n$ | $A_{nm} \cdot 10^{-8}$ | $A_{nm} \cdot 10^{-8}$ | $f_{mn}$ | $\Delta A_{nm}$ | $\lambda$ | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4305,447 | $6\,^2S_{\frac{1}{2}} - 5\,^2P_{\frac{3}{2}}$ | 5,92 | 2 | 4 | 1,9 | | 0,27 | 20% | | |
| 4161,796 | $- 5\,^2P_{\frac{1}{2}}$ | 5,92 | 2 | 2 | 1,1 | | 0,30 | 20% | | |

(Die Funkenresonanzlinie wurde nicht ausphotometriert!) Vergleicht man den Wert, den diese beiden Übergänge zusammen besitzen, mit dem entsprechenden von Natrium, so erhält man:

$$f_{(6^2S_{1/2} - 5^2P),\,\text{Sr II}} = 0{,}28$$

$$f_{11393,\,\text{Na}} = 0{,}163 \qquad \text{(nach [2])},$$

während man andererseits für je eine entsprechende Linie des Ions und des neutralen Atoms beim Sr (aus dieser Arbeit) und Ba (aus [22]) den Vergleich bekommt:

$$\frac{A_{\text{Sr II, 4305}}}{A_{\text{Sr I, 4962}}} = 2{,}8$$

(Vgl. hierzu aber auch das oben über die $5\,^3D - 5\,^3P$-Übergänge Gesagte!)

$$\frac{A_{\text{Ba II, 4900}}}{A_{\text{Ba I, 5778}}} = 2{,}33\,.$$

Auch bei den Ionenlinien erhalten wir somit eine Übereinstimmung im Rahmen des für diese Arbeit gültigen Fehlerbereiches.

## Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode beschrieben, nach der eine experimentelle Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten möglich ist. Dabei werden absolute $A_{nm}$-Werte unter Berücksichtigung der Leitungsvorgänge im elektrischen Lichtbogen gewonnen. Eine handliche Gleichung ermöglicht die Angabe weiterer Werte, ohne daß der Temperaturverlauf dazu explizit bekannt zu sein braucht.

2. Ferner wird eine Analyse der möglichen Fehlerquellen dieser Methode gegeben und die Bedingungen angegeben, unter denen die Fehlergröße grundsätzlich auf die reine Streubreite reduzierbar ist.

3. Die brauchbare Übereinstimmung der bisher nach dieser Methode gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten mit anderen aus der Literatur bekannten Werten bestärkt die Hoffnung, daß dieses noch verbesserungsfähige Verfahren in der Lage ist, die großen Lücken unter den bisher bekannten $A_{nm}$-Werten zu füllen.

Ich nehme gern die Gelegenheit wahr, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. R. MANNKOPFF für die Anregung zu dieser Arbeit und sein lebhaftes Interesse daran herzlichst zu danken. Er ermöglichte mir die experimentelle Verwirklichung der diesem Beitrag zugrunde liegenden Gedanken und hat durch mancherlei fördernde Ratschläge und stets hilfsbereite Unterstützung einen wesentlichen Anteil an der erfolgreichen Durchführung der vorliegenden Arbeit. Ein Teil der verwendeten Apparate und das verwendete Material wurde aus Mitteln beschafft, die Herrn Prof. Dr. R. MANNKOPFF von der Forschungsgemeinschaft für spektroskopische Arbeiten zur Verfügung gestellt wurden.

## Literatur

[*1*] BETHE, A. H.: Handbuch der Physik, Bd. 24/1, Kapitel 3. — [*2*] BIERMANN, L.: Landolt-Börnstein, Bd. I/1, S. 261ff. 1950. — [*3*] CITTERT, P. H. v.: Z. Physik **65**, 547 (1930). — [*4*] CITTERT, P. H. v.: Z. Physik **69**, 298 (1931). — [*5*] DORGELO, H. B.: Physica, Haag **5**, 429 (1925). — [*6*] EBERHAGEN, A.: Z. Physik (im Druck). — [*7*] EINSTEIN, A.: Phys. Z. **18**, 121 (1917). — [*8*] ENGEL, A. v., u. M. STEENBECK: Wiss. Veröff. Siemenskonzern **10**, 156 (1931); **12**, 87 (1933). — [*9*] EULER, K. J.: Ann. Phys., 6. Folge **11**, 203 (1953). — [*10*] FINKELNBURG, W.: Einführung in die Atomphysik. 1954. — [*11*] GERTHSEN, P., u. P. SCHULZ: Phys. Verh. **1953**, 109. — [*12*] GROTRIAN, W.: Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, Bd. II. Berlin 1928. — [*13*] HANLE, W., u. E. U. FRANCK: Landolt-Börnstein, Bd. I/1, S. 369. 1950. — [*14*] HARRISON, G. R.: Wavelength Tables. Massachusetts Inst. o. Techn. 1939. — [*15*] HÖRMANN, H.: Z. Physik **97**, 539 (1935). — [*16*] HULDT, L.: Eine spektroskopische Untersuchung des elektrischen Lichtbogens und der Azetylen-Luftflamme. Uppsala 1948. — [*17*] JAGODZINSKI, H.: Z. Physik **120**, 318 (1943). — [*18*] JOOS, G., u. A. SAUR: Landolt-Börnstein, Bd. I/1, S. 84. 1950. — [*19*] KAST, W.: Z. Physik **79**, 731 (1932). — [*20*] KATZ, E., u. L. S. ORNSTEIN: Physica, Haag **4**, 757 (1937). — [*21*] KERSTEN, I. A. H., u. L. S. ORNSTEIN: Physica, Haag **8**, 1124 (1941). — [*22*] KRUITHOF, A. M.: Physica, Haag **10**, 493 (1943). — [*23*] LINGEN, D. v.: Physica, Haag **3**, 977 (1936). — [*24*] MAECKER, H., T. PETERS u. H. SCHENK: Phys. Verh. **1953**, 110. — [*25*] MANNKOPFF, R.: Z. Physik **76**, 396 (1932). — [*26*] MANNKOPFF, R.: Z. Physik **86**, 161 (1933). — [*27*] MANNKOPFF, R.: Spektrochimica Acta **1**, 197 (1939). — [*28*] MANNKOPFF, R.: Z. Physik **120**, 228 (1943). — [*29*] MEGGERS, W. F.: Bur. Stand. J. Res. **10**, 669 (1933). — [*30*] ORNSTEIN, L. S.: Proc. Amsterdam **33**, 44 (1930); **34**, 33, 498, 764 (1931). — [*31*] ORNSTEIN, L. S., v. HENGSTUM u. H. BRINKMANN: Physica, Haag **5**, 145 (1938). — [*32*] PASCHEN, F., u. R. GÖTZE: Seriengesetze der Spektrallinien. Berlin 1922. — [*33*] PAUL, W.: Z. Physik **124**, 121 (1947/48). — [*34*] PROKOFJEW, W.: Z. Physik **50**, 701 (1928). — [*35*] ROMPE, R., u. M. STEENBECK: Ergeb. exakt. Naturw. **18**, 257 (1939). — [*36*] ROMPE, R., u. W. WEIZEL: Theorie elektrischer Lichtbögen

und Funken. Leipzig 1949. — [*37*] Russell, H. N., and F. A. Saunders: Astrophys. J. **61**, 38 (1925). — [*38*] Saha, M. N.: Z. Physik **6**, 40 (1921). — [*39*] Saunders, F. A.: Astrophys. J. **56**, 73 (1922). — [*40*] Schnautz, H.: Spektrochimica Acta **1**, 173 (1939). — [*41*] Schuttevaer, J. W., M. J. d. Bont u. T. H. v. d. Broek: Physica, Haag **10**, 544 (1943). — [*42*] Schuttevaer, J. W., u. I. A. Smit: Physica, Haag **10**, 661 (1943). — [*43*] Schuttevaer, J. W., u. I. A. Smit: Physica, Haag **10**, 502 (1943). — [*44*] Steinhäuser, A.: Z. Physik **95**, 669 (1935). — [*45*] Steinhäuser, A.: Z. Physik **99**, 300 (1936). (Berichtigung zu [*44*].) — [*46*] Unsöld, A.: Physik der Sternatmosphären, Kapitel IX. 1938. — [*47*] Unsöld, A.: Z. Astrophys. **24**, 355 (1948). — [*48*] Weizel, W.: Elektronen, Atome, Moleküle, Kapitel VIII. 1949. — [*49*] Wessel, G.: Z. Physik **126**, 440 (1949). — [*50*] Witte, H.: Z. Physik **88**, 415 (1934).

Dr. A. Eberhagen, Bonn,
Physikalisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 412—430 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik
der Technischen Hochschule Karlsruhe

# Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen

## IV. Das Beugungsfeld in großem Abstand von der Küvette bei divergentem Primärbündel

Von
E. H. WAGNER*

Mit 5 Figuren im Text

*(Eingegangen am 15. September 1955)*

Das in der vorangehenden Arbeit durch eine Integraldarstellung beschriebene Beugungsfeld einer Zylinderwelle wird asymptotisch für große Auf- bzw. Quellpunktsabstände $p$ bzw. $q$ entwickelt. Diese Entwicklung bleibt auch bei endlichem $p$ und $q$ brauchbar, solange FRESNELsche Beugungserscheinungen an *einem* Periodizitätsbereich der Schallwelle vernachlässigt werden dürfen. Sie ist aufzufassen als lokale Entwicklung des Beugungsfelds nach ebenen Wellen mit ortsabhängiger Ausbreitungsrichtung, Amplitude und Phase; die bei ebenen Wellen auftretende Winkelabhängigkeit der Beugungswelle $\nu$-ter Ordnung überträgt sich sinngemäß. Die (virtuelle) Quelle der Beugungswelle $\nu$-ter Ordnung darf praktisch durch einen Punkt angenähert werden, der um $-\nu q\,\lambda_0/a$ ($\lambda_0$ bzw. $a$: Licht- bzw. Schallwellenlänge) gegen den Quellpunkt der primären Zylinderwelle in Schallfortpflanzungsrichtung verschoben ist. — Die von BERGMANN und GOEHLICH mit divergentem Primärlichtbündel beobachtete „Strahlerscheinung" muß nach dieser Theorie als Überlagerung von nullter, $\pm 1$. und $\pm 2$. Ordnung gedeutet werden, wodurch insbesondere auch ihre große Intensität verständlich wird.

## 1. Einleitung

Zur Deutung der mit divergentem Primärlichtbündel ausgeführten Beugungsversuche[1] wurde in der vorangehenden Arbeit[2] die Beugung allgemeiner Zylinderwellen der Ordnung $j$ an laufenden Ultraschallwellen behandelt. Durch eine geeignete Superposition der früher[3] berechneten, an Ultraschallwellen entstehenden ebenen elektromagnetischen Beugungswellen mit stetig variabler Einfallsrichtung wurde eine Integraldarstellung für das Beugungsfeld $J_\nu^{j,P}$ abgeleitet, das von einer solchen Zylinderwelle

* Zur Zeit University of Liverpool, Dept. of Theoretical Physics.

[1] BERGMANN, L., u. H. J. GOEHLICH: Sitzgsber. schles. Ges. vaterl. Kultur **108**, 47 (1936); Phys. Z. **38**, 9 (1937). — LEVI, F.: Nature, Lond. **140**, 969 (1937). — HEINEMANN, E.: Optik **9**, 486 (1952).

[2] WAGNER, E. H.: Z. Physik 143, 249 (1955). Zit. als III.

[3] WAGNER, E. H.: Z. Physik **141**, 604, 622 (1955). Zit. als I und II. Soweit möglich, übernehmen wir die Bezeichnungen aus I, II und III ohne besondere Erklärung; Hinweise auf die dortigen Gleichungen werden durch Vorsetzen der Ziffern I, II und III gekennzeichnet, z. B. $J_\nu^{j,P}$ nach (III.10).

in $\nu$-ter Beugungsordnung erzeugt wird. Die Integraldarstellung von $J_\nu^{i,P}$ ist jedoch nicht handlich genug, um einen unmittelbaren Vergleich zwischen Theorie und Experiment zuzulassen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist zunächst die Auswertung der Integrale $J_\nu^{i,P}$ unter der Voraussetzung, daß der Abstand $q$ des Quellpunkts $Q$ von der Vorderseite und der Abstand $p$ des Aufpunkts $P$ von der Rückseite der Küvette hinreichend groß ist. Dann lassen sich nämlich die Integrale nach der verallgemeinerten Sattelpunktsmethode[4] durch asymptotische Reihen darstellen, die als „lokale" Entwicklung des Beugungsfelds nach ebenen Wellen mit ortsabhängiger Ausbreitungsrichtung, Amplitude und Phase aufgefaßt werden können (Abschnitt 2). Die Winkelabhängigkeit der ebenen Beugungswellen wurde in I und II als Funktion der $x$-Ausbreitungskomponente $k = K \sin \vartheta_0$ der einfallenden ebenen Welle (Einfallswinkel $\vartheta_0$) für alle $\nu (= 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$ angegeben. Hier tritt als maßgebender Parameter für die Winkelabhängigkeit von $J_\nu^{i,P}$ die lokale $x$-Ausbreitungskomponente $k_\nu = k_\nu \langle p, q, X \rangle$* an Stelle von $k$, die aber selbst von der Ordnung $\nu$ der Beugungswelle abhängt.

Die lokale $x$-Ausbreitungskomponente $k_\nu \langle p, q, X \rangle$ kann allerdings aus mathematischen Gründen — sie ist als „Sattelpunkt" der Integrale $J_\nu^{i,P}$ durch die Wurzel einer algebraischen Gleichung 8. Grades definiert — nicht allgemein als Funktion der Ortskoordinaten $p$, $q$ und $X$ berechnet werden. Zur Bestimmung von $k_\nu$ werden deshalb zwei Näherungsverfahren angegeben, die sich in ihrer Verwendbarkeit gegenseitig ergänzen: Einmal kann $k_\nu$ aus der allgemein berechenbaren Quellverteilung der Beugungswellen für die ganze Rückseite der Küvette im Prinzip beliebig genau graphisch bestimmt werden (Abschnitt 3, belanglose relative Fehler der Größenordnung $c'/c \sim 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ bleiben dort außer acht). Dieses graphische Verfahren liefert zwar eine sehr anschauliche und übersichtliche Vorstellung von der Struktur des Beugungsfelds auf der Rückseite der Küvette, seine genaue Durchführung ist aber unter den experimentell realisierten Verhältnissen etwas unbequem. Auffallende Beugungseffekte treten vor allem in einem sehr schmalen Winkelbereich um die durch den primären Quellpunkt $Q$ gehende Küvettennormale auf (vgl. III, Fig. 1 und Fig. 2a); insbesondere fallen auch die durch intensive Braggsche Reflexionen beleuchteten Gebiete der $p, X$-Ebene in diesen Bereich. Dort verwendet man zur Berechnung von $k_\nu \langle p, q, X \rangle$ und zur numerischen Auswertung der Intensitätsformeln vorteilhafter die im Abschnitt 4 angegebene analytische Näherung. Bei dieser werden

* Nicht zu verwechseln mit der in (I.27) eingeführten und nur vorübergehend benutzten Abkürzung $\bar{k}_\nu = k + \nu b$.

[4] Debye, P.: Math. Ann. **67**, 535 (1909); Sitzungsber. bayer. Akad. Wiss., Math.-phys. Kl. **11**, Nr. 5 (1910).

die in Strenge linienhaft* auf der Rückseite der Küvette verteilten (virtuellen) Quellen der Beugungswelle $\nu$-ter Ordnung durch einen Quellpunkt angenähert, der etwa um $-\nu q\,\lambda_0/a$ in Schallfortpflanzungsrichtung gegen den (reellen) Quellpunkt der primären Zylinderwelle verschoben ist.

Indem der Weg zur Abänderung der asymptotischen Entwicklung des Abschnitts 2 bei kleiner werdendem Auf- und Quellpunktsabstand skizziert wird, werden im Abschnitt 5 die Gültigkeitsgrenzen dieser Entwicklung abgeschätzt. Sie lassen sich als Bedingungen interpretieren, unter denen FRESNELsche Beugungserscheinungen an den Gitter-„Elementen", d.h. an Spalten von der Breite $a/2$ und an parallel zu den Schallwellenfronten liegenden Blenden der Tiefe $D$, vernachlässigt werden dürfen. Bei den Versuchen von BERGMANN und GOEHLICH sind diese Bedingungen im allgemeinen gerade noch erfüllt.

Anschließend an die Berechnung der Beugungsintensität für große Auf- und Quellpunktsabstände (Abschnitt 6) wird dann die von BERGMANN und GOEHLICH beobachtete Strahlerscheinung mit Hilfe der hier entwickelten Theorie gedeutet (Abschnitt 7).

## 2. Die asymptotische Reihe des Beugungsfelds $\nu$-ter Ordnung und ihre physikalische Interpretation

Für das aus einer einfallenden Zylinderwelle in $\nu$-ter Beugungsordnung am Ultraschallwellengitter entstehende Beugungsfeld $J_\nu^{i,P}$ gilt die Integraldarstellung (III.10)

$$\left.\begin{aligned} J_\nu^{i,P}\langle p,q,X\rangle = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(k + i\frac{\sqrt{K^2-k^2}}{K}e^{-i\pi/2}\right)^i \frac{b_\nu^P\langle k\rangle}{\sqrt{K^2-k^2}}\times \\ \times \exp\langle i\,[p\sqrt{(K+\nu c'b/c)^2-(k+\nu b)^2}+q\sqrt{K^2-k^2}+Xk]\rangle\,dk. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wir fassen die mit $p, q, X$ linear anwachsende Funktion

$$\Phi_\nu\langle k;p,q,X\rangle = p\sqrt{(K+\nu c'b/c)^2-(k+\nu b)^2}+q\sqrt{K^2-k^2}+Xk \quad (2)$$

als „Phasen"-Funktion im Sinne des mathematischen Anhangs auf. Dann sind die dortigen Voraussetzungen (A 2) bis (A 4) für hinreichend große (genaueres bringt Abschnitt 5) $p, q$ und $|X|$ jedenfalls erfüllt; das Integral (1) gehört zu dem nach der verallgemeinerten Sattelpunktsmethode auswertbaren Typ (A 1). Ein Sattelpunkt von $\Phi_\nu$ sei mit $k_\nu$ bezeichnet, er ist gemäß (A 5) durch

$$\left.\frac{d\Phi_\nu}{dk}\right|_{k=k_\nu} \equiv \Phi_\nu' = -p\frac{k_\nu+\nu b}{\sqrt{(K+\nu c'b/c)^2-(k_\nu+\nu b)^2}} - q\frac{k_\nu}{\sqrt{K^2-k_\nu^2}} + X = 0 \quad (3)$$

definiert.

* Vgl. III, Fußnote** auf S. 251.

Eine allgemeine Berechnung von $k_\nu$ als Funktion der Auf- und Quellpunktskoordinaten ist nur im trivialen Fall $\nu = 0$ möglich, man erhält

$$\left.\begin{aligned} k_0 &= KX/\sqrt{(p+q)^2+X^2} \\ \Phi_0 &= K\sqrt{(p+q)^2+X^2}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

und damit

(Mit dem zunächst ebenfalls auftretenden negativen Zeichen bei $k_0$ wird die Gleichung $\Phi_0' = 0$ nicht befriedigt.)

Quadriert man jedoch Gl. (3) bei beliebigem $\nu$ aus, so erhält man für $k_\nu$ eine algebraische Gleichung 8. Grades mit reellen Koeffizienten, die natürlich nicht mehr allgemein aufgelöst werden kann. Nach dem Fundamentalsatz der Algebra hat diese Gleichung zunächst 8 Wurzeln, die zum Teil auch paarweise komplex sein können. Von diesen kommen jedoch nur solche Wurzeln in Betracht, die zugleich der Gl. (3) genügen und überdies reell sind — das letztere aus physikalischen Gründen: Mit $k_\nu$ würde auch $\Phi_\nu$ komplex; $J_\nu^{j,P}$ wird proportional zu $\exp\langle i\Phi_\nu\rangle$ [vgl. (A 8)], fällt dann also mit $p$, $q$ und $X$ exponentiell ab (ein exponentielles Anwachsen ist physikalisch sinnlos) und wird deshalb schon nach einer Distanz von wenigen Lichtwellenlängen vernachlässigbar klein.

Im Reellen ist nun

$$-qk/\sqrt{K^2-k^2}+X$$

eine monoton abnehmende Funktion von $k$, die auf das Intervall $-K < k < +K$ beschränkt bleibt; umgekehrt ist

$$+p(k+\nu b)/\sqrt{(K+\nu c'\,b/c)^2-(k+\nu b)^2}$$

eine monoton zunehmende Funktion von $k$, die (mit belanglosen relativen Fehlern der Größenordnung $c'/c$) auf das Intervall $-K < k+\nu b < +K$ beschränkt bleibt. Überlappen sich die beiden Intervalle (d.h. bleibt $|\nu| < 2K/b$), so hat die Differenz $\Phi_\nu'$ beider Funktionen genau eine reelle Nullstelle (Schnittpunkt der zugehörigen Kurven!); für $|\nu| > 2K/b$ dagegen hat $\Phi_\nu'$ im Reellen keine Nullstelle. Unter $k_\nu = k_\nu\langle p, q, X\rangle$ sei im folgenden nur die für $\nu < 2K/b$ auftretende reelle Nullstelle von $\Phi_\nu'$ verstanden.

Gl. (3) liefert also genau einen (reellen) Sattelpunkt $k_\nu\langle p, q, X\rangle$, womit auch die Voraussetzung (A 5) in dem eben erläuterten Sinn erfüllt ist. Ebenso ist (A 6) erfüllt, $\Phi_\nu'' \neq 0$ gilt auf der ganzen Rückseite der Küvette (Beweis im folgenden Abschnitt). Dagegen stehen einer Nachprüfung von (A 7) unüberwindbare mathematische Schwierigkeiten* entgegen. Wir schreiben deshalb die Reihenentwicklung von $J_\nu^{j,P}$ zunächst nach (A 8) formal an und zeigen dann an Stelle einer Nachprüfung von (A 7), daß das Resultat physikalisch vernünftig und schon anschaulich zu verstehen ist:

$$\left.\begin{aligned} J_\nu^{j,P}\langle p,q,X\rangle = &\left(k_\nu + \frac{i\sqrt{K^2-k_\nu^2}}{K}\,e^{-i\pi/2}\right)^j b_\nu^P\langle k_\nu\rangle\, e^{i[\Phi_\nu - (\frac{1}{2})\arctan \Phi_\nu''/\Phi_\nu' + \pi/4]}\times \\ &\times\sqrt{\frac{2}{\pi|\Phi_\nu''|(K^2-k_\nu^2)}}\left\{1+\frac{i}{4\Phi_\nu''}\left[\frac{5}{3}\left(\frac{\Phi_\nu'''}{\Phi_\nu''}\right)^2-\left(\frac{\Phi_\nu^{IV}}{\Phi_\nu''}\right)\right]+\cdots\right\} \end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

* Schon die Berechnung von $Re\,\Phi_\nu\langle k', k''\rangle$ $(k = k' + ik'')$ erfordert wieder die Auflösung einer Gleichung 8. Grades; das Verhalten der in $b_\nu^P\langle k\rangle$ auftretenden Mathieuschen Fourier-Koeffizienten und Eigenwerte im Komplexen ist fast unbekannt.

mit

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_\nu &= p\sqrt{(K+\nu c'\,b/c)^2-(k_\nu+\nu b)^2}+q\sqrt{K^2-k_\nu^2}+Xk_\nu,\\
\Phi_\nu'' &= -p\frac{(K+\nu c'\,b/c)^2}{[(K+\nu c'\,b/c)^2-(k_\nu+\nu b)^2]^{\frac{3}{2}}}-q\frac{K^2}{[K^2-k_\nu^2]^{\frac{3}{2}}},\\
\Phi_\nu''' &= -3p\frac{(K+\nu c'\,b/c)^2\,(k_\nu+\nu b)}{[(K+\nu c'\,b/c)^2-(k_\nu+\nu b)^2]^{\frac{5}{2}}}-3q\frac{K^2\,k_\nu}{[K^2-k_\nu^2]^{\frac{5}{2}}},\\
\Phi_\nu^{\mathrm{IV}} &= -3p\,(K+\nu c'\,b/c)^2\frac{(K+\nu c'\,b/c)^2+4\,(k_\nu+\nu b)^2}{[(K+\nu c'\,b/c)^2-(k_\nu+\nu b)^2]^{\frac{7}{2}}}-\\
&\quad -3qK^2\frac{K^2+4k_\nu^2}{[K^2-k_\nu^2]^{\frac{7}{2}}}.
\end{aligned}\right\}\qquad(5\,\mathrm{b})$$

Zur physikalischen Interpretation dieser asymptotischen Entwicklung knüpfen wir an die Definitionsgleichung (3) von $k_\nu$ an. Unter Umkehrung der oben geschilderten Problemstellung denken wir uns nun aber $k_\nu$ fest vorgegeben, ordnen diesem $k_\nu$ wie früher bei ebenen Wellen [Gl. (I.2)] durch

$$k_\nu = K\sin\vartheta_0 \;^{*} \qquad (6)$$

einen Einfallswinkel $\vartheta_0$ zu und fragen nun, welche Aufpunkte $P=(p,X)$ zu dem angenommenen Wert von $k_\nu$ gehören. Mit dem nach der strengen Interferenzbedingung

$$\sin\vartheta_\nu = (k+\nu b)/(K+\nu c'\,b/c) = (\sin\vartheta_0+\nu b/K)/(1+\nu c'\,b/cK) \qquad (7)$$

[Gl. (I.4a)] in $\nu$-ter Ordnung aus $\vartheta_0$ entstehenden Beugungswinkel $\vartheta_\nu$ nimmt Gl. (3) dann folgende Form an:

$$X = p\,\mathrm{tg}\,\vartheta_\nu + q\,\mathrm{tg}\,\vartheta_0. \qquad (8)$$

Diese Gleichung beschreibt in der $p, X$-Halbebene (Rückseite der Küvette, $p>0$!) eine Gerade mit Richtungswinkel $\vartheta_\nu$ und Achsenabschnitt $q\,\mathrm{tg}\,\vartheta_0$; alle Aufpunkte $P$ auf dieser Geraden liefern denselben Wert von $k_\nu$. In Fig. 1 haben wir diese Gerade als Achse eines schmalen, divergenten Bündels gezeichnet, das vom Quellpunkt $Q$ unter dem Winkel $\vartheta_0$ ausgeht und nach der für parallele Bündel gültigen Interferenzbedingung (7) in $\nu$-ter Ordnung zu einem auf der Geraden (8) liegenden Aufpunkt abgebeugt wird.

Unserer für große $p$ und $q$ gültigen Näherung entsprechend haben wir die Küvette in Fig. 1 nur durch die Strichstärke markiert; Vorder- und Rückseite sind unter Vernachlässigung der Küvettentiefe unmittelbar nebeneinander gezeichnet. Das eingezeichnete Bündel darf in der Umgebung der Küvette durch ebene Lichtwellen beschrieben werden, wenn es mehrere Schallwellen erfaßt (vgl. I, Abschnitt 2) und trotzdem so wenig geöffnet ist, daß seine Wellenfronten praktisch eben sind. Bei hinreichend großem $q$ ist dies stets der Fall.

* Auf der rechten Seite dieser Gleichung ist ein Index $\nu$ überflüssig, wenn man sich $\vartheta_0$ und damit $k_\nu$ fest vorgegeben denkt.

Die asymptotische Entwicklung (5) entspricht nun fast ganz einer unter Berücksichtigung der Geometrie des Problems vorgenommenen Zerlegung des Beugungsfelds nach solchen, durch ebene Wellen approximierbaren Teilbündeln. Um diese durch Fig. 1 nahegelegte Vermutung zu bestätigen, betrachten wir den Verlauf von $J_\nu^{j,P}$ längs der Bündelachse $k_y = K \sin\vartheta_0 = \text{const}$: Die beiden ersten Faktoren von (5a) sind dort konstant; $(\ldots)^j$ gibt den Winkelanteil der primären Zylinderwelle in Richtung $\vartheta_0$ wieder und $b_\nu^P\langle k_\nu\rangle$ beschreibt wie bei ebenen Wellen die von

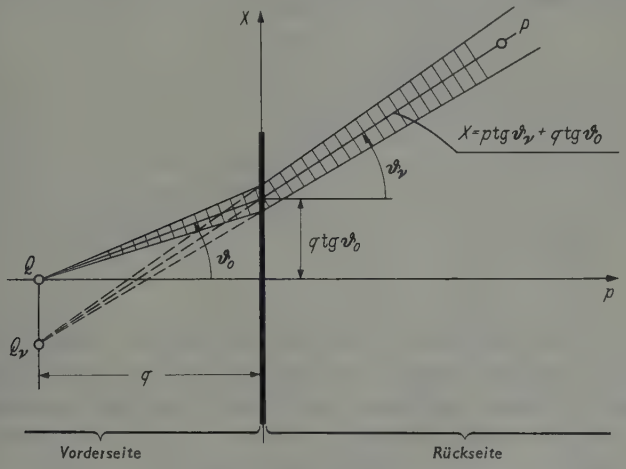



Fig. 1. Anschauliche Deutung der lokalen $x$-Ausbreitungskomponente $k = K \sin\vartheta_0$ durch den Einfallswinkel $\vartheta_0$ eines schmalen Bündels, das in $\nu$-ter Ordnung zum Aufpunkt $P$ abgebeugt wird

dieser Primärrichtung in $\nu$-ter Ordnung erzeugte Beugungsamplitude. Dagegen treten im Phasenfaktor $\exp\langle i[\ldots]\rangle$ zur Phasenfunktion $k_\nu X + \overline{l}_\nu p$ einer entsprechenden ebenen Welle [vgl. (III.1) und (III.9a)] noch Zusatzphasen hinzu, die explizit von Auf- und Quellpunktskoordinaten abhängen. Die Faktoren $\sqrt{2/[\pi|\Phi_\nu''|(K^2-k_\nu^2)]}\{\ldots\}$ schließlich beschreiben den mit wachsendem $p$ und $q$ eintretenden Amplitudenabfall von $J_\nu^{j,P}$, der natürlich bei ebenen Wellen kein Analogon hat.

### 3. Graphische Bestimmung der lokalen $x$-Ausbreitungskomponente $k_\nu\langle p, q, X\rangle$ aus den Quellen des Beugungsfelds $J_\nu^{j,P}$

Bei vorgegebenem Aufpunkt $P$ und Quellpunkt $Q$ ist die Bestimmung von $k_\nu$ zumindest graphisch leicht möglich, wenn man den virtuellen Quellpunkt $Q_\nu$ des abgebeugten Bündels $\nu$-ter Ordnung kennt (Fig. 1). $Q_\nu$ liegt dort, wo sich die Achse dieses Bündels mit den Achsen von benachbarten Bündeln gleicher Art schneidet; die Gesamtheit aller so erklärten Quellpunkte $Q_\nu$ bildet bei variablem $\vartheta_0$ die *Quellinie* der Beugungswelle $\nu$-ter Ordnung.

Gl. (8) beschreibt bei Verwendung normierter Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} \chi = X/q, \quad \eta = p/q \\ \beta = \nu b/K \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und festem

eine *ein*parametrige Geradenschar, da $\vartheta_0$ und $\vartheta_\nu$ durch die als Nebenbedingung auftretende Interferenzbedingung (7) verknüpft sind. Die als Schnittpunkt von benachbarten Geraden dieser Schar erklärte Quellinie $\nu$-ter Ordnung ist identisch mit der *Enveloppe* der Geradenschar, die sich durch Elimination von $\vartheta_0$ und $\vartheta_\nu$ aus

der Schargleichung

$$(1/q)\,\Phi'_\nu \equiv \chi - \eta \operatorname{tg}\vartheta_\nu - \operatorname{tg}\vartheta_0 = 0, \tag{10a}$$

der Nebenbedingung

$$\sin\vartheta_\nu - \sin\vartheta_0 = \beta \tag{10b}$$

und der nach dem Parameter differenzierten Schargleichung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{d(\sin\vartheta_0)}\frac{1}{q}\Phi'_\nu = \frac{K}{q}\Phi''_\nu \equiv -\frac{\eta}{\cos^3\vartheta_\nu} - \frac{1}{\cos^3\vartheta_0} = 0 \\ \text{oder}\quad &\cos\vartheta_\nu = -\eta^{\frac{1}{3}}\cos\vartheta_0 \end{aligned}\right\} \tag{10c}$$

berechnet. Die Frequenzänderung der abgebeugten Bündel ist in der Interferenzbedingung (10b) vernachlässigt (vgl. I); im Verlauf der Quellinien entstehen dadurch nur Fehler der Größenordnung $c'/c \simeq 0{,}5 \cdot 10^{-5}$, die weder zeichnerisch erfaßbar noch experimentell nachweisbar sind.

Die durch (10) definierte Enveloppenkurve $\chi = \chi\langle\eta, \beta\rangle$ hat wegen (10c) nur bei negativem $\eta$ reelle Kurvenpunkte, da $|\vartheta_0|$ und $|\vartheta_\nu| < \pi/2$ bleibt; unmittelbar haben aber nur positive Werte von $p$, $q$ und $\eta = p/q$ reelle physikalische Bedeutung. Daraus folgt, daß die Voraussetzung (A 6) für die Anwendbarkeit der Sattelpunktsmethode auf der ganzen Rückseite der Küvette erfüllt, und daß die durch (10) beschriebene Quellinie virtuell ist (im Sinne des virtuellen Bilds der geometrischen Optik); $\eta < 0$ beschreibt die Vorderseite der Küvette*.

Die Elimination von $\vartheta_0$ und $\vartheta_\nu$ aus (10) liefert schließlich als *Gleichung der Quellinie $\nu$-ter Ordnung*

$$\chi\langle\eta,\beta\rangle = +\frac{\beta}{|\beta|}\,|\eta^{\frac{2}{3}} - 1|\,\frac{\sqrt{(1/\beta^2)\,(\eta^{\frac{2}{3}}-1)^2 + \eta^{\frac{2}{3}} - (\eta^{\frac{2}{3}}+1)}}{\left[2\sqrt{(1/\beta^2)\,(\eta^{\frac{2}{3}}-1)^2 + \eta^{\frac{2}{3}} - (\eta^{\frac{2}{3}}+1)}\right]^{\frac{1}{2}}}\;(\eta \leqq 0). \tag{11}$$

Die zugehörigen, eindeutigen und stetigen Kurvenzüge haben wir in Fig. 2 und 3 für verschiedene, positive Werte von $\beta$ aufgezeichnet. Für negative Werte von $\beta$ sind die gezeichneten Kurven einfach an der $\eta$-Achse zu spiegeln; reelle Kurven erhält man nur für $|\beta| < 2$.

* Das übersieht man sofort am Beispiel der nullten Beugungsordnung: Für $\beta = 0$, $\vartheta_\nu = \vartheta_0$ entartet die Enveloppe zum Punkt $\chi = 0$, $\eta = -1$, der dem Quellpunkt der primären Zylinderwelle entsprechen muß. Eine der sphärischen entsprechende „zylindrische" Aberration der planparallelen Flüssigkeitsschicht wird durch unsere für große $p$ und $q$ gültige Rechnung nicht erfaßt.

$|\beta| = 2$ bedeutet streifenden Einfall der primären und streifenden Austritt der sekundären Teilbündel gemäß Fig. 1. In den Experimenten bleibt

$$\beta = \nu b/K \lesssim 2\sqrt{s}\,(b/K) = 8\sqrt{n_0 \Delta n} \simeq 3 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-2} \tag{12}$$

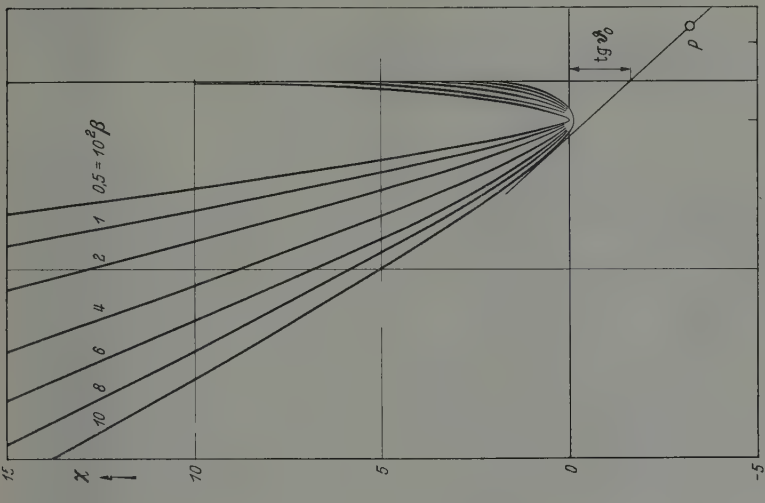



Fig. 3. Quellinien der Beugungsordnungen für kleine $\beta = \nu b/K$ (Parameter $10^2\beta$) und Konstruktionsbeispiel für tg $\vartheta_0$

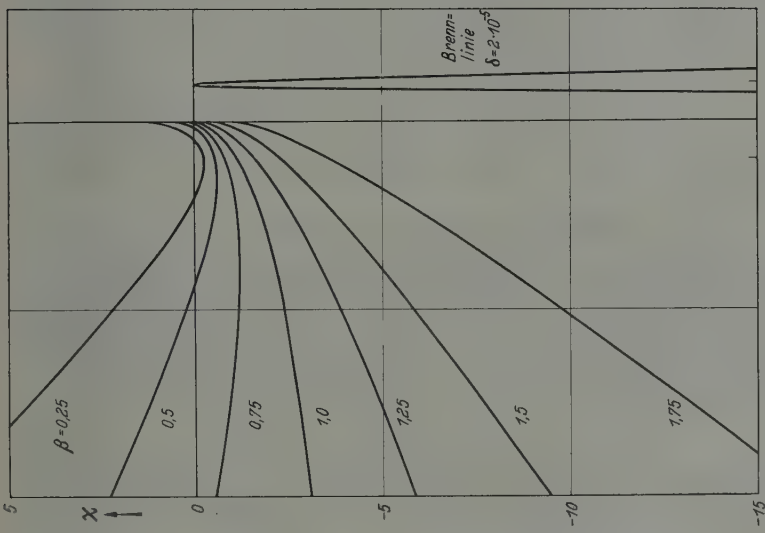



Fig. 2. Quellinien der einzelnen Beugungsordnungen (Parameter $\beta = \nu b/K$) und die von Braggschen Bündeln umhüllte Brennlinie

für Beugungsordnungen mit merklicher Intensität [vgl. II, Abschnitt 6 und Gl. (8)]. Die Quellinien berühren an der Stelle

$$\chi\langle 0, \beta\rangle = \frac{\beta\,(1 - |\beta|)}{|\beta|\sqrt{|\beta|\,(2 - |\beta|)}} \tag{13}$$

die $X$-Achse. Nullstellen und Extrema treten nur für $|\beta| < 1$ auf; sie rücken mit abnehmendem $|\beta|$ immer näher an $\eta = -1$ heran, wobei das Extremum sehr scharf wird.

Die Tangenten der Quellinien an der Stelle $\eta = -1$ gehen alle durch den „*Brennpunkt*“ $\eta = +1$, $\chi = 0$; es ist nämlich

$$\chi\langle -1, \beta\rangle = -2\left(d\chi\langle\eta, \beta\rangle/d\eta\right)_{\eta=-1} = -\beta/\sqrt{1-\beta^2/4}. \qquad (14)$$

Die erste Beziehung folgt durch Differentiation aus der auch für numerische Zwecke sehr nützlichen Funktionalgleichung

$$\chi\langle 1/\eta, \beta\rangle = -(1/\eta)\,\chi\langle\eta, \beta\rangle, \qquad (15)$$

die man aus (11a) oder einfacher aus (10) durch formale Vertauschung von $\vartheta_0$ und $\vartheta_\nu$ unter Vorzeichenumkehr entnimmt. Die zweite Beziehung (14) folgt für $\sin\vartheta_0 = -\sin\vartheta_\nu = -\beta/2$ aus (10). Die Tangenten an der Stelle $\eta = -1$ entsprechen also sekundären Teilbündeln (Fig. 1), die durch BRAGGsche Reflexion am (ruhenden, s. unten) Gitter entstehen und sind als solche maßgebend für die beobachteten Beugungserscheinungen. Da (11) für $\eta = -1$ unbestimmt (0/0) wird, lassen sich die Quellinien für die Umgebung dieses Punkts und damit die lokalen $x$-Ausbreitungskomponenten für die Umgebung der BRAGG-Richtungen nur sehr mühsam genau ermitteln. Für diesen Fall ist deshalb die im folgenden Abschnitt beschriebene analytische Näherung vorzuziehen.

Durch das Fortschreiten der Schallwellen werden die Beugungsspektren allerdings ein wenig verschoben, so daß BRAGGsche Reflexion $\nu$-ter Ordnung genauer für

$$\sin\vartheta_0 = \sin\vartheta_0^{\mathrm{Br}} = -\beta/2 + \delta/2, \qquad \delta = 2c' n_0^2/c \qquad (16)$$

eintritt [vgl. II, insbesondere Gl. (II.14) und Fußnote* von S. 628]. Der Beugungswinkel wird dann nach der strengen Interferenzbedingung (7) bis auf belanglose Glieder $\simeq \beta^2 \cdot (c'/c)$ [vgl. (12)]

$$\sin\vartheta_\nu = \sin\vartheta_0 + \beta = +\beta/2 + \delta/2. \qquad (17)$$

Die zugehörigen Achsen der „BRAGGschen“ Bündel bilden wieder eine einparametrige Schar von Geraden, die nun aber nicht mehr durch den „Brennpunkt“ $(+1, 0)$ gehen, sondern wieder eine Enveloppe („*Brennlinie*“) einhüllen. Deren Berechnung verläuft ganz analog wie die Berechnung der Quellinien, wenn man den durch (16) definierten BRAGGschen Einfallswinkel, d.h. $\sin\vartheta_0^{\mathrm{Br}}$ an Stelle von $\beta$ als Parameter einführt; man erhält die Gleichung der Brennlinie

$$\chi_{\mathrm{Br}} = \chi\langle -\eta, -\delta\rangle \qquad (18)$$

unmittelbar aus (11), indem man $\eta$ durch $-\eta$ und $\beta$ durch $-\delta$ ersetzt. In Fig. 2 ist eine solche Brennlinie für $\delta = 2 \cdot 10^{-5}$ (Xylol) eingezeichnet.

Die graphische Bestimmung von $k_\nu = k_\nu\langle p, q, X\rangle$ für den Aufpunkt $P = (p, X) = (\chi_P, \eta_P)$ erläutert das Beispiel in Fig. 3: Die Tangente durch $P$ an die Quellinie mit Parameter $\beta = \nu b/K$ hat auf der Ordinate den Achsenabschnitt $\mathrm{tg}\,\vartheta_0$, daraus folgt $k_\nu = K\sin\vartheta_0$ (s. auch Fig. 1). Diese Konstruktion liefert wegen der monotonen Krümmung der Quellinien stets ein eindeutiges Resultat; daneben vermittelt sie ins-

besondere bei hohen Beugungsordnungen ($\beta \simeq 10^{-1}$) und großen Beugungswinkeln ($X/p = \chi/\eta \simeq 1$ und größer) einen sehr anschaulichen Überblick über den Verlauf der Geraden $k_\nu\langle p, q, X\rangle = \text{const}$.

### 4. Analytische Näherung für $k_\nu\langle p, q, X\rangle$

Die ausführliche Diskussion der Beugungsspektren ebener Wellen in II zeigt, daß merkliche Beugungseffekte allenfalls in einem Winkelbereich $|\sin\vartheta_0| \lesssim 4\sqrt{n_0 \Delta n} \sim 10^{-1}$ bis $10^{-2}$ auftreten. Aber nur bei kleinem $\nu$ ist die Winkelbreite der einzelnen Beugungsordnungen ebenfalls von dieser Größenordnung. Für höhere Ordnungen nimmt sie die Größenordnung $b/K \simeq 10^{-2}$ bis $10^{-3}$ an (mehrfach-BRAGGscher Beugungstyp) oder wird sogar klein gegen $b/K$ (einfach-BRAGGscher Typ). Wegen der im Abschnitt 2 erläuterten Bedeutung der asymptotischen Entwicklung (5) sind diese Ergebnisse aus II auch hier wieder verbindlich.

Ebenso wie bei der Berechnung der Quellinien wollen wir die Frequenzänderung der abgebeugten Bündel [d.h. den Ausdruck $\nu c' b/c$ im ersten Summanden von Gl. (3)] vernachlässigen*. Unter den experimentell vorliegenden Verhältnissen läßt sich $k_\nu$ ohnehin nicht so genau berechnen, daß sich eine Berücksichtigung der Frequenzänderung lohnen würde, vgl. den folgenden Abschnitt.

Unter dieser Voraussetzung werden die Quadratwurzeln im Nenner der beiden ersten Summanden von (3) für $k_\nu = -\nu b/2$ gleich, wir bezeichnen mit

$$\varkappa_\nu = k_\nu/K + \nu b/2K \tag{19}$$

die im Sinusmaß gemessene Abweichung von dieser nahezu mit der BRAGG-Richtung [vgl. Gl. (16)] übereinstimmenden Richtung. Nun schreiben wir Gl. (3) mit den Abkürzungen (9) und (19) nochmal an und entwickeln dann die ganze Gleichung an der Stelle $\varkappa_\nu = 0$ nach Potenzen von $\varkappa_\nu$; das liefert

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{q}\Phi'_\nu &\equiv -\eta\frac{\beta/2+\varkappa_\nu}{\sqrt{1-\beta^2/4-(\beta\varkappa_\nu+\varkappa_\nu^2)}} - \frac{-\beta/2+\varkappa_\nu}{\sqrt{1-\beta^2/4-(-\beta\varkappa_\nu+\varkappa_\nu^2)}} + \chi \\ &= {}^{(0)}[\,] + {}^{(1)}[\,]\varkappa_\nu + {}^{(2)}[\,]\varkappa_\nu^2 + \cdots = 0 \\ \text{mit}\quad & {}^{(0)}[\,] = \chi - \beta(\eta-1)/2\sqrt{1-\beta^2/4} \\ & {}^{(1)}[\,] = -(\eta+1)/\sqrt{1-\beta^2/4}^{\,3} \\ & {}^{(2)}[\,] = -3\beta(\eta-1)/4\sqrt{1-\beta^2/4}^{\,5}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

* Eine genauere Überlegung zeigt, daß die dadurch in $k_\nu/K$ entstehenden Fehler die Größenordnung $\beta^2 c'/c$ haben; sie sind daher klein gegen die „relativistische" Verschiebung des Beugungsfelds gemäß Gl. (16).

Durch Nullsetzen der beiden ersten Terme dieser Entwicklung erhält man als erste Näherung

$$ {}^{(1)}\varkappa_\nu = -\frac{{}^{(0)}[\,]}{{}^{(1)}[\,]} = (1-\beta^2/4)\,\frac{\chi\sqrt{1-\beta^2/4}-(\beta/2)(\eta-1)}{\eta+1}, \qquad (21\,a) $$

höhere Näherungen lassen sich aus (20) iterativ berechnen nach dem Schema

$$ {}^{(2)}\varkappa_\nu = -\frac{{}^{(0)}[\,]}{{}^{(1)}[\,]} - \frac{{}^{(2)}[\,]}{{}^{(1)}[\,]}, \ldots, \quad \text{usw.}, $$

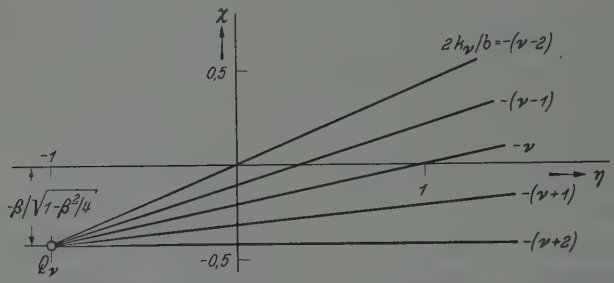



Fig. 4. Geraden $k_\nu = \text{const}$ für $\nu = 2$, $b/K = 0{,}2$, $\beta = 0{,}4$. Die angeschriebenen Parameterwerte $2k_\nu/b$ entsprechen praktisch der in II benutzten Größe $\gamma$ [Gl. (III.14)]

wir geben nur noch die zweite Näherung explizit an:

$$ \left.\begin{aligned} {}^{(2)}\varkappa_\nu = (1-\beta^2/4)\,\frac{\chi\sqrt{1-\beta^2/4}-(\beta/2)(\eta-1)}{\eta+1} - \\ -\frac{3\beta}{4}(1-\beta^2/4)\,\frac{(\eta-1)\,[\chi\sqrt{1-\beta^2/4}-(\beta/2)(\eta-1)]^2}{(\eta+1)^3}. \end{aligned}\right\} \qquad (21\,b) $$

In der ersten Näherung (21 a) wird die Quellinie der $\nu$-ten Beugungsordnung durch den Quellpunkt $Q_\nu$ mit den Koordinaten $\eta = -1$, $\chi = -\beta/\sqrt{1-\beta^2/4}$ angenähert (Fig. 4), ${}^{(1)}\varkappa_\nu = \text{const}$ ergibt ein Geradenbüschel durch diesen Quellpunkt. Für eine übersichtliche zeichnerische Darstellung mußten wir allerdings einen viel zu großen Wert $b/K$ (0,2 statt $10^{-2}$ bis $10^{-3}$) verwenden, die in der angegebenen Weise bezifferten Geraden schließen in Wirklichkeit viel kleinere Winkel ein.

Beansprucht wird die Näherung (21) für $\varkappa_\nu$ nur in dem Winkelbereich, in dem die $\nu$-te Beugungsordnung merkliche Intensität annimmt (vgl. II, insbesondere die dortige Fig. 7); im ungünstigsten Fall ($s \ll 1$) variiert also $\varkappa_\nu$ zwischen $4\sqrt{n_0 \Delta n}$ (1. Beugungsordnung) und Bruchteilen von $b/K$ (einfach-BRAGGscher Beugungstyp). Der von der zweiten Näherung gelieferte Korrekturterm in (21 b) (Größenordnung $\beta\varkappa_\nu^2$) ist um den Faktor $\beta\varkappa_\nu$ kleiner als $\varkappa_\nu$; $\beta\varkappa_\nu$ bleibt für alle Beugungsordnungen numerisch unter $10^{-3}$ bis $10^{-5}$, weil das Anwachsen von $\beta$ mit $\nu$ durch eine entsprechende Abnahme des Variationsbereichs von $\varkappa_\nu$ kompensiert wird. Das hier beschriebene Näherungsverfahren konvergiert also außerordentlich rasch, die Genauigkeit der ersten Näherung (21 a) genügt z. B. durchaus zur Deutung der BERGMANN-GOEHLICHschen Versuche.

## 5. Die Gültigkeitsgrenzen der asymptotischen Entwicklung des Beugungsfelds

Für die Anwendung ist die Frage entscheidend, wie weit die im Abschnitt 2 angegebene Reihenentwicklung (5) von $J_\nu^{j,P}$ bei *endlichen* Werten von $p$, $q$ und $X$ gültig bleibt. Dafür ist nach Voraussetzung (A 3) notwendig, daß die übrigen Faktoren des Integranden von Gl. (1) in der Umgebung des Sattelpunkts $k_\nu$ auf dem komplexen Integrationsweg $Re\,\Phi_\nu = \text{const}$ langsam variabel gegen $\exp\langle i\Phi_\nu\rangle$ sind. Aus Stetigkeitsgründen muß dies dann auch längs der reellen $k$-Achse gelten, da ja $k_\nu$ selbst reell ist. Nach II, Abschnitt 4 und 6 folgt aber sofort, daß die Beugungsamplitude $b_\nu^P\langle k\rangle$ auf der reellen $k$-Achse viel rascher mit $k$ variiert als die restlichen Faktoren im Integranden von (1), solange die Ordnung $j$ der primären Zylinderwelle nicht zu groß wird ($j \ll K/b \sim 10^2$ bis $10^3$).

Wir brauchen also nur den Fall zu untersuchen, daß $b_\nu^P\langle k\rangle$ nicht mehr hinreichend langsam variabel ist; nach den Ausführungen im Anhang muß man dann die Sattelpunktsmethode mit der Phasenfunktion

$$\Phi_\nu\langle k\rangle = \Phi_\nu\langle k\rangle - i \ln b_\nu^P\langle k\rangle \tag{22}$$

durchführen. Der zu dieser Funktion gehörige Sattelpunkt sei mit $k_\nu + \delta k_\nu$ bezeichnet [$k_\nu$ wie bisher nach Gl. (3)], er ist definiert durch

$$\frac{d}{dk}\Phi_\nu\Big|_{k_\nu+\delta k_\nu} = \left(\frac{d}{dk}\Phi_\nu - i\,\frac{1}{b_\nu^P}\,\frac{db_\nu^P}{dk}\right)_{k_\nu+\delta k_\nu} = 0. \tag{23}$$

Ersetzt man in (5) alle Ableitungen von $\Phi_\nu$ durch die entsprechenden von $\Phi_\nu$ und $k_\nu$ durch $k_\nu + \delta k_\nu$, so erhält man eine Reihenentwicklung für $J_\nu^{j,P}$ mit erweitertem Gültigkeitsbereich.

In den vor den Klammern $\{\ldots\}$ von (5a) stehenden Faktoren bringt diese Verallgemeinerung keine wesentliche Änderung, wohl aber im zweiten Summanden dieser Klammer. Auch der durch (23) definierte Sattelpunkt hat sicher noch die Größenordnung $\nu b$, für $k \simeq \nu b \ll K$ haben die Ableitungen von $\Phi_\nu$ die Größenordnungen

$$\left.\begin{aligned} K\left|\frac{d\Phi_\nu}{dk}\right| &\simeq K^3\left|\frac{d^3\Phi_\nu}{dk^3}\right| = O\langle \nu b\,(p+q)\rangle \\ K^2\left|\frac{d^2\Phi_\nu}{dk^2}\right| &\simeq K^4\left|\frac{d^4\Phi_\nu}{dk^4}\right| = O\langle K(p+q)\rangle \end{aligned}\right\}^{*} \tag{24}$$

[vgl. (3) und (5b)]. Die relative Änderung von $b_\nu^P\langle k\rangle$ umgekehrt erreicht schon im Intervall $b$ die Größenordnung $10^1$ bis $10^1$ (s. unten und II, Abschnitt 4 und 6), d.h. daß

$$\frac{d^{(\mu)}}{dk^\mu}\ln b_\nu^P = O\langle b^{-\mu}\rangle$$

wird. Daher ist zwar

$$\left(\frac{d}{dk}\ln b_\nu^P\right)\Big/\frac{d\Phi_\nu}{dk} \simeq \left(\frac{d^2}{dk^2}\ln b_\nu^P\right)\Big/\frac{d^2\Phi_\nu}{dk^2} = O\left\langle\frac{(K/b)^2}{K(p+q)}\right\rangle \tag{25}$$

* $O\langle\ldots\rangle$ soll hier eine ganz überschlägige Größenordnungsangabe bezeichnen.

mit $(K/b)^2/K(p+q) \simeq 10^{-2}$ * sehr klein, die Sattelpunktsbedingung (23) kann also nur in unmittelbarer Umgebung von $k = k_\nu$, d.h. mit sehr kleinem $\delta k_\nu$ erfüllt werden und die 2. Ableitung von $\Phi_\nu$ unterscheidet sich nur wenig von $\Phi_\nu''$. Dagegen überwiegen in der 3. und 4. Ableitung von $\Phi_\nu$ schon die von $\ln b_\nu^P$ herrührenden Terme, es ist

$$\left(\frac{d^3}{dk^3} \ln b_\nu^P\right) \Big/ \frac{d^3\Phi_\nu}{dk^3} \simeq \left(\frac{d^4}{dk^4} \ln b_\nu^P\right) \Big/ \frac{d^4\Phi_\nu}{dk^4} = O\left\langle \frac{(K/b)^4}{K(p+q)} \right\rangle$$

mit $(K/b)^4/K(p+q) \simeq 10^2$ *. Man kann also den zweiten Summanden in den Klammern $\{\ldots\}$ von (5a) unter den Versuchsbedingungen von BERGMANN und GOEHLICH nur mit der Phasenfunktion $\Phi_\nu$ berechnen, er hat dann die Größenordnung

$$\left(\frac{d^4}{dk^4} \ln b_\nu^P\right) \Big/ \left(\frac{d^2\Phi_\nu}{dk^2}\right)^2 = O\left\langle \frac{(K/b)^4}{K^2(p+q)^2} \right\rangle$$

mit $(K/b)^4/K^2(p+q)^2 \simeq 10^{-4}$ *, kann also unbedenklich vernachlässigt werden.

Wir setzen nun kleine Verschiebungen $\delta k_\nu$ des Sattelpunkts $k_\nu$ voraus; unter den Versuchsbedingungen von BERGMANN und GOEHLICH ist diese Voraussetzung jedenfalls erfüllt [Gl. (25) mit Text]. Dann dürfen wir Gl. (23) an der Stelle $k_\nu$ nach Potenzen von $\delta k_\nu$ entwickeln (Striche bedeuten wie bisher Ableitungen nach $k$ an der Stelle $k_\nu$) und die Entwicklung mit dem linearen Glied abbrechen; mit $\Phi_\nu' = 0$ erhält man so aus (23)

$$\delta k_\nu = +\, i \frac{b_\nu^P b_\nu^{P\prime}}{(b_\nu^P)^2 \Phi_\nu'' + i\,[(b_\nu^{P\prime})^2 - b_\nu^P b_\nu^{P\prime\prime}]}. \tag{26a}$$

An den Nullstellen und Extremas von $b_\nu^P$ verschwindet $\delta k_\nu$, die Intensitätsmaxima und -minima des Beugungsfelds werden also in dieser Näherung noch nicht verschoben. Für endliche $b_\nu^P \sim 1$ wird aber $(b_\nu^{P\prime})^2 \simeq b_\nu^{P\prime\prime} \ll \Phi_\nu''$ [Gl. (25)] und damit

$$\delta k_\nu \approx i\, b_\nu^{P\prime}/\Phi_\nu''\, b_\nu^P. \tag{26b}$$

Nun können wir auch den Gültigkeitsbereich des *ersten* Gliedes ($\{\cdots\} = 1$) in der Entwicklung (5) abschätzen: Dieses wird durch die Verschiebung $\delta k_\nu$ des Sattelpunkts praktisch nicht beeinflußt, wenn ($\Phi_\nu' = 0$!)

$$|\Phi_\nu\langle k_\nu + \delta k_\nu\rangle - \Phi_\nu\langle k_\nu\rangle| \approx (\tfrac{1}{2})\, \Phi_\nu''\, (\delta k_\nu)^2 \ll 1$$

und $$b_\nu^P\langle k_\nu + \delta k_\nu\rangle \approx b_\nu^P\langle k_\nu\rangle \quad \text{oder} \quad b_\nu^{P\prime}\, \delta k_\nu \ll b_\nu^P\langle k_\nu\rangle$$

* Die Zahlenwerte entsprechen den Versuchsbedingungen von BERGMANN und GOEHLICH, loc. cit. Vgl. auch III, Abschnitt 1, insbesondere die dortige Fig. 2. Bei diesen Aufnahmen war $D = 2$ cm, $p = 0$ bis 12 cm (nach mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. BERGMANN) und $q = 4$ cm (aus der Geometrie der Aufnahmen bestimmt) also $(p+q) \simeq 10^1$ cm und $K(p+q) \simeq 10^6$. Primärbündel und nullte Beugungsordnung bleiben auf $|\sin\vartheta_0| = |k_0/K| < 0{,}2$ beschränkt, für $\nu = 1, 2, 3$ darf $k_\nu/K \approx -\nu b/2K \simeq 10^{-2}$ eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 7).

bleibt; die langsam mit $k$ variierenden Faktoren können wieder außer Betracht bleiben. Mit (26b) sind beide Ungleichungen bis auf den belanglosen Zahlenfaktor 2 identisch mit

$$(b_\nu^{P\prime}/b_\nu^P)^2/\Phi_\nu'' \simeq (b_\nu^{P\prime})^2/\Phi_\nu'' \ll 1 \quad (b_\nu^P \simeq 1). \tag{27}$$

Zur Abschätzung von $b_\nu^{P\prime}$ darf für $k \ll K$ mit ausreichender Genauigkeit

$$b_\nu^P \langle k \rangle \approx \sum_n g m_n \langle (2/b)(k+\nu b) \rangle g m_n^* \langle 2k/b \rangle \exp \langle i \hat{l}_n D \rangle$$

gesetzt werden [Gln. (II.30) und (II.33)], so daß

$$\frac{d}{dk} b_\nu^P \langle k \rangle = \sum_n \left\{ \frac{d}{dk} (g m_n \langle (2/b)(k+\nu b) \rangle g m_n^* \langle 2k/b \rangle) e^{i \hat{l}_n D} + \right.$$
$$\left. + i D \frac{d\hat{l}_n}{dk} g m_n \langle (2/b)(k+\nu b) \rangle g m_n^* \langle 2k/b \rangle \right\}$$

wird. Bei den Versuchen von Bergmann und Goehlich treten nur wenige Beugungsordnungen auf, die Summe hat daher im allgemeinen dieselbe Größenordnung wie die einzelnen Summanden; da diese Beugungsordnungen selektiv sind, wird

$$| d (g m_n \langle (2/b)(k+\nu b) \rangle g m_n^* \langle 2k/b \rangle)/dk | \simeq M/b$$

mit einem relativ großen Zahlenfaktor $M \simeq 10^0$ bis $10^1$ (vgl. II, Fig. 2 und 3). $\hat{l}_n$ darf man nach (II.5) durch die $y$-Ausbreitungskomponente der unbeschallten Flüssigkeit abschätzen ($n_0$ = Brechungsindex)

$$l_n^{\text{unb}} = \sqrt{K^2 n_0^2 - k^2} \approx K n_0 - k^2/2 K n_0, \quad n b/2 < |k| < (n+1) b/2,$$

also wird

$$\left| \frac{d\hat{l}_n}{dk} \right| \approx \left| \frac{k_\nu}{K n_0} \right| \simeq \begin{cases} (1/n_0) \sin \vartheta_0 & \text{für} \quad \nu = 0 \\ \nu b/2 K n_0 & \text{für} \quad \nu \neq 0 \end{cases}$$

(vgl. Fußnote* von S. 424), $g m_n \langle (2/b)(k+\nu b) \rangle g m_n^* \langle 2k/b \rangle$ hat die Größenordnung 1. So folgt

$$b_\nu^{P\prime} \simeq \frac{M}{b} \quad \text{oder} \quad b_\nu^{P\prime} \simeq \begin{cases} (D/n_0) \sin \vartheta_0 & \text{für} \quad \nu = 0 \\ \nu b D/2 K n_0 & \text{für} \quad \nu \neq 0. \end{cases} \tag{28}$$

Die Gültigkeitsgrenzen des ersten Gliedes in der Entwicklung (5) werden also durch die aus (27) mit (24) und (28) folgenden Ungleichungen

$$M^2 (K/b)^2/K(p+q) \ll 1, \tag{29a}$$

$$\begin{aligned} K^2 D^2 \sin^2 \vartheta_0 / n_0^2 K(p+q) &\ll 1 \quad \text{für} \quad \nu = 0 \\ \nu^2 b^2 D^2 / 4 n_0^2 K(p+q) &\ll 1 \quad \text{für} \quad \nu \neq 0 \end{aligned} \tag{29b}$$

bestimmt, in denen nur noch leicht angebbare experimentelle Parameter auftreten. In unmittelbarer Umgebung der von Bergmann und Goehlich beobachteten „Strahlerscheinung" (vgl. III, Fig. 2) bleibt $|\sin \vartheta_0| \sim \nu b/K$, für deren Deutung kann also die erste Ungleichung (29b)

außer Betracht bleiben. Merkliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind allerdings erst dann zu erwarten, wenn das erste Glied der Entwicklung (5) wesentlich über die hier abgeschätzten Gültigkeitsgrenzen hinaus beansprucht wird*: Die das Beugungsbild überwiegend bestimmenden Intensitätsmaxima und -minima werden ja in der zugrundeliegenden Näherung (26a) noch nicht beeinflußt.

Die physikalische Bedeutung der Ungleichungen (29) beleuchtet ein Vergleich mit der elementaren Behandlung der Beugung am Einzelspalt: Die Bedingung (29a) ist bis auf belanglose Zahlenfaktoren mit der Voraussetzung identisch, unter der man FRESNELsche Beugungserscheinungen an einem parallel zur Schallfortpflanzungsrichtung liegenden Einzelspalt von der Breite einer halben Schallwellenlänge $a/2 = \pi/b$ vernachlässigen darf[5]. Dasselbe gilt für die erste Bedingung (29b) (die zweite entsteht daraus durch Beschränkung auf BRAGGsche Einfallswinkel) hinsichtlich einer parallel zu den Schallwellenfronten liegenden Blende der Tiefe $D$, deren Normale mit der Lichtfortpflanzungsrichtung den Winkel $\vartheta_0$ einschließt. In grober Idealisierung können derartige Spalte bzw. Blenden als Elemente angesehen werden, aus denen das Ultraschallwellengitter durch äquidistantes Aneinanderreihen aufgebaut ist — die Bedingungen (29) besagen dann, daß FRESNELsche Beugungserscheinungen an diesen Gitter-„Elementen" durch die Entwicklung (5) nicht erfaßt werden.

## 6. Die Beugungsintensität

Die in $\nu$-ter Beugungsordnung im Zeitmittel zu beobachtende Energiedichte $\overline{W}$ bzw. Energiestromdichte $\overline{\mathfrak{S}}$ wurde schon früher angegeben [Gln. (III.15) und (III.16)], hier bleibt nur die asymptotische Darstellung für die in diesen Formeln auftretenden Ableitungen

$$\frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial x} = \frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial X} \quad \text{und} \quad \frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial y} = \frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial p}$$

nachzutragen. Man kann die mathematisch bedenkliche Differentiation der Entwicklung (5) vermeiden, indem man zunächst die Integraldarstellung (1) differenziert; die asymptotische Entwicklung der entstehenden Integrale kann nach (A 8) unmittelbar angeschrieben werden:

$$\frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial x} = i\, k_\nu\, J_\nu^{i,P}\,, \tag{30a}$$

$$\frac{\partial J_\nu^{i,P}}{\partial y} = i \sqrt{(K + \nu c' b/c)^2 - (k_\nu + \nu b)^2}\, J_\nu^{i,P} \tag{30b}$$

---

* Bei den BERGMANN-GOEHLICHschen Versuchsbedingungen ist dies noch nicht der Fall: Mit den rohen, ziemlich ungünstigen Zahlenwerten von Fußnote*, S. 424 wird $(K/b)^2/K(p+q) \simeq 10^{-2}$ und $b^2 D^2/n_0^2 K(p+q) \simeq 10^0$.

[5] FLÜGGE, S.: Theoretische Optik, S. 72. Wolfenbüttel u. Hannover 1948.

mit

$$J_\nu^{j,P} = \left( \frac{k_\nu + i\sqrt{K^2 - k_\nu^2}}{K} e^{-i\pi/2} \right)^j \frac{\sqrt{2\, b_\nu^P \langle k_\nu \rangle} \exp\langle i\,[\Phi_\nu - (\tfrac{1}{2}) \operatorname{arc} \Phi_\nu'' + \pi/4] \rangle}{[\pi\,|\Phi_\nu''|\,(K^2 - k_\nu^2)]^{\frac{1}{2}}} . \quad (30c)$$

Alle Entwicklungen gelten in dem durch (29) abgegrenzten Bereich.

Für die $\nu$-te Beugungsordnung erhält man damit die *Energiedichte*

$$\overline{W}_\nu = (1/8\pi)\,(K + \nu c'\, b/c)^2\, |J_\nu^{j,P}|^2 \quad (31)$$

und die *Energiestromdichte*

$$\overline{\mathfrak{S}}_\nu = (c/8\pi)\,(K + \nu c'\, b/c)\,\{(k_\nu + \nu b)\,\mathfrak{x} + \sqrt{(K + \nu c'\, b/c)^2 - (k_\nu + \nu b)^2}\,\mathfrak{y}\}\,|J_\nu^{j,P}|^2 \quad (32)$$

aus (III.15) und (III.16), zwischen beiden gilt in dieser Näherung der bei ebenen Wellen geläufige Zusammenhang $|\overline{\mathfrak{S}}_\nu| = c\,\overline{W}_\nu$. In jedem Aufpunkt $P = (p, X)$ hat $\overline{\mathfrak{S}}_\nu$ dieselbe Richtung wie die durch $P$ gehende Gerade $k_\nu = \text{const}$ (vgl. Abschnitt 3, insbesondere Fig. 4), längs einer solchen Geraden fällt $|\overline{\mathfrak{S}}_\nu|$ und $\overline{W}_\nu$ wegen des Faktors $1/|\Phi_\nu''|$ [vgl. (30c)] monoton etwa mit $1/(p+q)$ ab, während alle übrigen Faktoren konstant bleiben. Quer zu den Geraden $k_\nu = \text{const}$ verläuft die Intensität der $\nu$-ten Beugungsordnung im wesentlichen proportional zu $|b_\nu^P\langle k_\nu\rangle|^2$, da die übrigen Faktoren von $\overline{W}_\nu$ und $\overline{\mathfrak{S}}_\nu$ nur langsam mit $k_\nu$ variieren. Der so zu beobachtende Intensitätsverlauf entspricht also vollkommen der Winkelabhängigkeit der $\nu$-ten Beugungsordnung bei parallelem Bündel (untersucht in II), worauf auch HEINEMANN (loc. cit.) hinweist. Seine Aufnahmen zeigen insbesondere auch die gemäß (II.35) zu erwartende, angenäherte Symmetrie zur BRAGG-Richtung $k_\nu \approx -\nu b/2$.

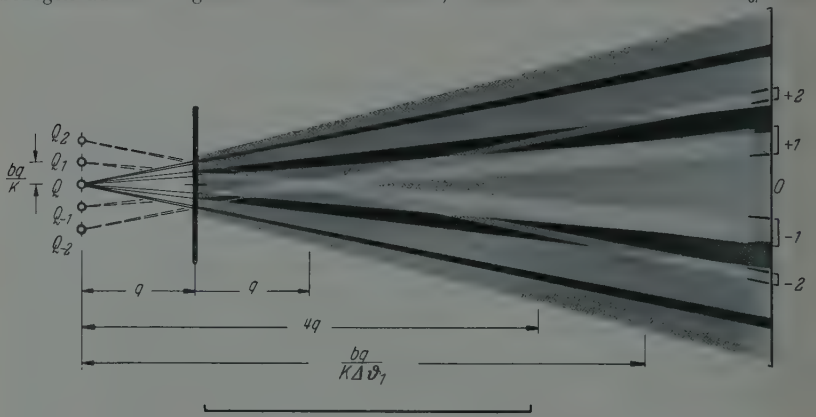
## 7. Die von BERGMANN und GOEHLICH beobachtete „Strahlerscheinung"

Bisher hatten wir die Struktur des bei divergentem Primärbündel entstehenden Beugungsfelds $\nu$-ter Ordnung mit Hilfe der nicht näher interessierenden Winkelabhängigkeit dieser Ordnung bei parallelem Bündel erklärt. Für das Zustandekommen der „Strahlerscheinung" ist nun einmal eine spezielle Form dieser Winkelabhängigkeit, zum andern die Überlagerung der verschiedenen Beugungsordnungen maßgebend.

Bei den Aufnahmen von BERGMANN und GOEHLICH (III, Fig. 2) werden die Ordnungen $\pm 1$ sehr intensiv in einem symmetrisch zur zugehörigen BRAGG-Richtung gelegenen Bereich, dessen Breite im Bogenmaß etwa $b/2K$ beträgt; die Ordnungen $\pm 2$ sind schon wesentlich schwächer und schmäler, höhere Ordnungen bleiben praktisch unbeobachtbar. Daraus erkennt man, daß der für die Winkelabhängigkeit der Beugungsordnungen maßgebende Parameter $s = 16(K n_0/b)^2 \Delta n/n_0$ ziemlich klein sein muß; die für $s \gg 1$ zu erwartenden, in II diskutierten

vier Beugungstypen können sich dann nicht mehr deutlich unterscheidbar ausbilden*.

Genauer kann der Zahlenwert des Parameters $s$ aus den in (Ac.) mitgeteilten Resultaten erschlossen werden (die experimentellen Daten der BERGMANN-GOEHLICHschen Versuche sind leider nur sehr unvollständig bekannt): Die Strahlerscheinung wird seitlich von stark ausgeprägten Extinktionsstreifen begrenzt (s. unten), die auf sehr hohe Beugungsintensitäten erster Ordnung schließen lassen. Für die BRAGG-Richtung erreicht die erste Ordnung maximale Intensität (etwa 1, bezogen auf die ungestörte Primärintensität) bei der Schallfeldtiefe $D = \lambda_0/2\Delta n$,




Bereich der Aufnahmen von BERGMANN und GOEHLICH

Fig. 5. Die Ausbildung der Strahlerscheinung durch Überlagerung der Beugungsordnungen 0, ±1 und ±2 zwischen den Extinktionsstreifen ± 1. Ordnung

mit $D = 2$ cm und $\lambda_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ cm (Glühlicht) folgt daraus $\Delta n = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$. Die Schallfrequenz war „10 MHz und größer" nach BERGMANN und GOEHLICH: Für 10 MHz und Xylol ($n_0 = 1{,}5$; $c' = 1{,}34 \cdot 10^5$ cm/sec) erhält man dann $s = 18$. Vermutlich ist der experimentelle Wert noch etwas kleiner, etwa $s \approx 10$ bis 15. Die Beugungsintensität der höheren Ordnungen erreicht jeweils für die BRAGG-Richtung ein Maximum, dessen Zahlenwert (bezogen auf die ungestörte Primärintensität) in der zweiten Ordnung 0,4 für $s = 10$ und 0,55 für $s = 20$, in der dritten Ordnung 0,02 für $s = 10$, 0,06 für $s = 15$ und 0,13 für $s = 20$ beträgt. Die dritte Ordnung dürfte demnach auch für $s = 20$ kaum mehr zu beobachten sein.

Aus den Angaben über die Quellen der einzelnen Beugungsordnungen (Abschnitt 3 und Fig. 4 mit zugehörigem Text) übersieht man sofort deren Überlagerung auf der Rückseite der Küvette; das Resultat haben wir in Fig. 5 schematisch aufgezeichnet. Der „*Strahlerscheinung*" entspricht der zentrale Teil der nullten Ordnung, der durch die abgebeugten Bündel erster und zweiter Ordnung noch zusätzlich beleuchtet und von den Extinktionsstreifen erster Ordnung begrenzt wird. Man erkennt insbesondere die große Energiekonzentration in der Umgebung des „Brennpunkts" (vgl. Abschnitt 3), die nach obigen Abschätzungen etwa das 2- bis 2,5fache der Primärintensität betragen dürfte.

* Vgl. hierzu auch eine demnächst in der Acustica erscheinende Arbeit des Verfassers, zit. als (Ac.).

Beim Vergleich mit den Aufnahmen (vgl. III, Fig. 2) muß beachtet werden, daß Fig. 5 aus zeichnerischen Gründen in Einzelheiten keineswegs den experimentellen Verhältnissen entspricht: Statt $b/K \simeq 10^{-2}$ wurde der Wert 0,2 verwendet, alle Beugungswinkel sind also etwa 20fach vergrößert. Die Winkelbreite der Beugungsordnungen und Extinktionsstreifen dagegen ist nur etwa 5fach vergrößert, alle Beugungsordnungen sind stark vereinfacht durch gleiche Intensität und unstetigen Intensitätsverlauf dargestellt. Die gezeichnete Äquidistanz der Quellpunkte $Q_\nu$ entspricht dagegen dem Experiment mit einer relativen Genauigkeit der Größenordnung $\beta^2 \simeq 10^{-4}$ (vgl. Fig. 4).

Bei größeren Werten des Parameters $s$ werden die sekundären Bündel breiter und zahlreicher: Beide Effekte führen dazu, daß die Strahlerscheinung dann verwaschen und nicht mehr beobachtbar wird. Schon unter den Fig. 5 zugrunde gelegten Verhältnissen werden die Extinktionsstreifen erster Ordnung durch die abgebeugten Bündel zweiter Ordnung im Abstand $4q$ von den Quellpunkten etwas aufgehellt. Die auf den Aufnahmen (insbesondere III, Fig. 2a) gerade noch erkennbare Aufhellung kann jedoch auch davon herrühren, daß das Bündel $\mp 1$. Ordnung im Abstand $bq/K\Delta\vartheta_1$ ($\Delta\vartheta_1$ = Winkelbreite der Bündel und Extinktionsstreifen erster Ordnung) vom Quellpunkt $Q$ in den Extinktionsstreifen $\pm 1$. Ordnung hineinläuft. Ohne Bedeutung ist dagegen die Aufhellung der Extinktionsstreifen unmittelbar vor der Küvette: Dort sind eventuell die der Fig. 5 zugrunde liegenden Voraussetzungen [Gln. (29)] nicht mehr erfüllt.

Zum Abschluß möchte ich Herrn Professor Dr. E. Fues (Stuttgart) für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn Professor Dr. F. Wolf (Karlsruhe) für den Arbeitsplatz in seinem Institut danken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Professor Dr. L. Bergmann für eine außerordentlich fruchtbare Diskussion seiner Beugungsaufnahmen.

## Mathematischer Anhang

Die *verallgemeinerte Sattelpunktsmethode* erlaubt die Auswertung von Integralen des Typs

$$J = \int_{\mathfrak{C}} F\langle k\rangle\, e^{i\Phi\langle k;p,q,\ldots\rangle}\, dk \qquad \text{(A 1)}$$

durch eine im allgemeinen semikonvergente, asymptotische Reihe. Wir geben nur die Reihe selbst an und stellen die wichtigsten, bei der Herleitung benötigten Voraussetzungen in einer auf den vorstehenden Text zugeschnittenen Form zusammen; für die Rechnungen verweisen wir auf die Literatur[6]. In (A 1) bedeutet

$\mathfrak{C}$ einen ins Unendliche der komplexen $k$-Ebene führenden Integrationsweg, bei dessen Festlegung man noch gewisse Freiheit hat, } (A 2)

$\Phi\langle k,p,q,\ldots\rangle$ eine längs $\mathfrak{C}$ analytisch von $k$ abhängige „Phasen"-Funktion, die ebenso wie ihre Ableitungen mit den Parametern $p, q, \ldots$ gegen $\infty$ geht, } (A 3)

$F\langle k\rangle$ eine von $p, q, \ldots$ unabhängige und gegen $\exp\langle i\Phi\rangle$ langsam mit $k$ veränderliche Funktion. } (A 4)

[6] Am Beispiel der Bessel-Funktionen behandelt außer Debye (loc. cit.) auch Watson die verallgemeinerte Sattelpunktsmethode. Watson, G. N.: Bessel Functions, 2. Aufl., S. 235ff., Cambridge 1952. Allgemein behandelt findet sich die einfache Sattelpunktsmethode (Exponent $\Phi\langle k, p\rangle = p\,\varphi\langle k\rangle$) z.B. bei Morse, P. M., u. H. Feshbach: Methods of Theoretical Physics, Teil I, S. 441. NewYork 1953.

(A 4) ist wegen (A 3) stets erfüllt, wenn $p, q, \ldots$ hinreichend groß vorausgesetzt werden dürfen. Ist dies nicht möglich, so muß man rasch veränderliche Faktoren von $F$ abspalten und entsprechende logarithmische Terme zu $\Phi$ hinzufügen, wodurch dann im allgemeinen auch neue Parameter zu $p, q, \ldots$ hinzutreten.

Nun sei vorausgesetzt:

Die Funktion $\Phi$ habe einen und nur einen Sattelpunkt $k_s$ in dem Bereich der komplexen $k$-Ebene, in dem $\mathfrak{C}$ verlaufen muß. $k_s$ ist definiert durch

$$\left.\frac{d\Phi}{dk}\right|_{k=k_s} = 0\,. \tag{A 5}$$

Es sei

$$\left.\frac{d^2\Phi}{dk^2}\right|_{k=k_s} \neq 0\,. \tag{A 6}$$

Von den zwei durch den Sattelpunkt $k_s$ gehenden Kurven

$$Re\ \Phi_v\langle k; p, q, \ldots\rangle = Re\ \Phi_v\langle k_s; p, q, \ldots\rangle = \text{const}$$

darf diejenige an Stelle von $\mathfrak{C}$ als Integrationsweg benutzt werden, auf der $|\exp\langle i\Phi\rangle|$ für $k = k_s$ ein Maximum annimmt, ohne daß sich der Integralwert $J$ nach (A 1) ändert. (A 7)

Dann gilt die Entwicklung

$$J = F\langle k_s\rangle\, e^{i\,[\Phi\langle k_s, p, q, \ldots\rangle - (\frac{1}{2})\arc \Phi'' + \pi/4]} \sqrt{\frac{2\pi}{|\Phi''|}} \times \left\{1 + \frac{i}{4\Phi''}\left[\frac{5}{3}\left(\frac{\Phi'''}{\Phi''}\right)^2 - \left(\frac{\Phi^{\mathrm{IV}}}{\Phi''}\right)\right] + \cdots\right\}, \tag{A 8}$$

wobei unter $\Phi''$, $\Phi'''$ usw. die entsprechenden, an der Stelle $k = k_s$ zu berechnenden Ableitungen von $\Phi\langle k, p, q, \ldots\rangle$ zu verstehen sind und $\Phi'' = |\Phi''|\exp\langle i \arc \Phi''\rangle$ gesetzt ist.

Dr. E. H. Wagner, Karlsruhe,
Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 431—434 (1955)

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

# Behandlung der optischen Abbildung durch Entwicklung nach ebenen Wellen*

Von

A. Lohmann und H. Wegener

Mit 1 Figur im Text

*(Eingegangen am 10. Oktober 1955)*

Ohne den Umweg über das Kirchhoffsche Integral zu gehen, läßt sich das Wellenfeld $u(x, z)$ im Raum hinter der Objektebene $z = 0$ als Entwicklung nach ebenen und quergedämpften Wellen exakt darstellen, wenn man die Lichterregung in einer Ebene (z.B. Objektebene) kennt. So läßt sich besonders einfach die grundsätzliche Auflösungsgrenze verstehen: Die Informationen über die Objektfeinheiten, die feiner sind als die Lichtwellenlänge, sind in den quergedämpften Wellen enthalten, die sich nicht vom Objekt lösen können. Auch die Phasenkontrastabbildung läßt sich einfach behandeln.

Es sind in der letzten Zeit verschiedentlich formale Beschreibungen des Phasenkontrastverfahrens gegeben worden (z.B. E. Menzel [5]), die alle gemäß dem von Abbe gegebenen Vorbild auf einer zweimaligen Anwendung des Kirchhoffschen Integrals beruhen. Man hat bisher offenbar übersehen, daß man schneller und bequemer zum Ziel kommt, wenn man statt des Kirchhoffschen Integrals, das ja mit Kugelwellen $e^{ikr}/r$ operiert, die mit ebenen Wellen $e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}$ verknüpfte Fourierentwicklung benutzt**. Das ist im Falle der Beugung schon früher von Scheffers [6] bemerkt und später von Hönl näher ausgeführt worden [1]. Wir behandeln die Abbildung und zwar für unendlich ausgedehnte Gitter. Man sieht aber sofort, daß man sie für beliebige Objekte behandeln kann, wenn man statt der hier benutzten Fourier-Reihen Fourier-Integrale verwendet.

Auf ein unendlich ausgedehntes, ebenes Gitter an der Stelle $z = 0$ falle senkrecht von links eine ebene Welle (Fig. 1). Wegen der periodischen Beeinflussung des Lichtes durch das Gitter gilt im Raume rechts vom Gitter für die Lichterregung: $u(x, z) = u(x + d, z)$, wobei

* Nach einem Vortrag [3] auf der Physikertagung 1951 in Karlsruhe.

** Daß sich bei einer Abbildung durch Linsen die Lichterregung im Bild als Fourier-Integral der Objekterregung darstellen läßt, wurde schon von E. Abbe [4] gezeigt. Um zu dem Resultat zu gelangen, wird dort zweimal vom Kirchhoffschen Integral Gebrauch gemacht, d.h. von einer Entwicklung nach Kugelwellen $e^{ikr}/r$ und nochmaliger Entwicklung von $r$ nach $x, y, z$. Da ein Fourier-Integral aber viel enger mit ebenen Wellen als mit Kugelwellen verwandt ist, scheint es uns für das Verständnis klarer, wenn man von vorneherein von ebenen Wellen ausgeht.

$d$ die Gitterkonstante ist. Die in $x$ periodische Funktion $u(x, z)$ entwickelt man nach Fourier. Die Abhängigkeit von $z$ nehmen die Entwicklungskoeffizienten auf:

$$u(x, z) = \sum_{(n)} A_n(z)\, e^{i n g x} \qquad g = 2\pi/d. \tag{1}$$

$u(x, z)$ soll der Wellengleichung $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2 + k^2)\, u = 0$ $(k = 2\pi/\lambda)$ genügen. Einsetzen von (1) liefert für die $A_n(z)$:

$$A_n''(z) + \left(k^2 - (n g)^2\right) A_n(z) = 0$$

mit der Lösung:

$$A_n(z) = B_n\, e^{-i\sqrt{k^2-(n g)^2}\cdot z} + C_n\, e^{+i\sqrt{k^2-(n g)^2}\cdot z}.$$

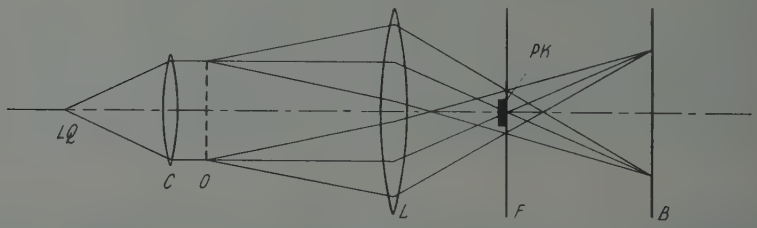



Fig. 1. Mit Kondensor $C$ und Lichtquellenspalt $LQ$ wird paralleles Licht erzeugt und damit ein Gitter in der Objektebene $O$ beleuchtet. In der Brennebene $F$ der Abbildungslinse $L$, die das Gitter in die Bildebene $B$ abbildet, erscheint die Beugungsfigur des Gitters. Die nullte Beugungsordnung wird durch das Kontrastblättchen $PK$ beeinflußt

Das $B_n$-Glied bedeutet eine von rechts auf das Gitter auftreffende Welle, die aus physikalischen Gründen auszuschließen ist, d.h. $B_n = 0$. Es bleibt:

$$u(x, z) = \sum_{(n)} C_n\, e^{i\left(n g x + \sqrt{k^2-(n g)^2}\, z\right)}. \tag{2}$$

Die Koeffizienten $C_n$ folgen aus der Lichterregung $u(x, 0)$ gleich hinter dem Gitter an der Stelle $z = 0$:

$$C_n = d^{-1} \int_0^d u(x, 0)\, e^{-i n g x}\, dx. \tag{3}$$

Die einzelnen Summanden in (2) lassen sich physikalisch deuten: Wir betrachten zunächst die Glieder mit Indizes $|n| \leqq k/g = d/\lambda$. Sie stellen ebene Wellen mit den Amplituden $C_n$ und den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_n$ mit den Komponenten

$$(\mathfrak{k}_n)_x = n g \equiv k \cdot \sin \alpha_n; \qquad (\mathfrak{k}_n)_z = \sqrt{k^2 - (n g)^2} \equiv k \cdot \cos \alpha_n \tag{4}$$

dar. $\mathfrak{k}_n$ bildet mit der $z$-Achse den Winkel $\alpha_n$.

Die Summanden mit $|n| > k/g = d/\lambda$ klingen dagegen mit wachsendem $z$ exponentiell ab, da die Wurzeln in den Exponenten von (2) für

so große $n$ imaginär werden. Fügt man bei diesen Gliedern die Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$ hinzu, so erhält man:

$$C_n e^{-\sqrt{(ng^2)-k^2}\,z} \cdot e^{i(ngx-\omega t)}.$$

Wie man sieht handelt es sich um quergedämpfte, am Gitter entlang kriechende Wellen, wie sie auch etwa bei der Totalreflexion auftreten*.

Die quergedämpften Wellen hängen eng mit den Feinheiten des Gitters zusammen, die kleiner als $\lambda$ sind. Man sieht das beispielsweise bei einem Gitter, dessen Gitterkonstante $d$ kleiner als die Lichtwellenlänge $\lambda$ ist. Hier sind alle Summanden bis auf das von $x$ unabhängige Glied $C_0 e^{ikz}$ quergedämpft. Da die Amplituden der quergedämpften Wellen in Richtung wachsender $z$ exponentiell abfallen, findet man in einiger Entfernung vom Gitter nur noch das unabgelenkte Bündel $C_0 e^{ikz}$.

Bei einer optischen Abbildung muß man auf die quergedämpften Wellen stets verzichten, da sie sich ihres eigentümlichen Ausbreitungsverhaltens wegen nicht vom Gitter lösen. Damit fehlen im Bild auch die mit ihnen verknüpften Objektfeinheiten. Dies ist der in dieser Darstellung sehr anschauliche Grund dafür, daß man — gleichgültig welche Abbildungsanordnung verwendet wird — Objektfeinheiten, die kleiner als $\lambda$ sind, nicht mehr auflösen kann.

Wir nehmen zunächst eine ideale Linse** an, welche die Objekterregung $u(x, 0)$ möglichst gut in der Bildebene $B$ reproduziert (Fig. 1). Außerdem vereinigt sie die „Strahlen" der vom Gitter kommenden ebenen Wellen [Strahlenrichtung = Wellenvektor $\mathfrak{k}_n$ (4) der ebenen Welle] in ihrer Brennebene $F$ an den Stellen $x_n = f \cdot \operatorname{tg}\alpha_n = f \cdot ng/\sqrt{k^2-(ng)^2}$ ($f$ = Brennweite). Da zu der ebenen Welle mit dem Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}_n$ die Amplitude $C_n$ gehört, und da die Intensität dem Quadrat der Amplituden proportional ist, ist die Intensität an den diskreten, nebeneinanderliegenden Stellen $x_n$ der Brennebene proportional zu $|C_n|^2$, zwischen den Stellen $x_n$ verschwindet sie (FRAUNHOFERsche Beugung!). In der Praxis verwirklicht man die beleuchtende ebene Welle durch eine schmale Lichtquelle (Breite $q$) in der Brennebene eines Kondensors (Brennweite $f_c$). Durch Kondensor und Abbildungslinse $L$ wird die Lichtquelle in $F$ — wegen der Beugung am Gitter an den verschiedenen Stellen $x_n$ — abgebildet (Bildbreite $q \cdot f/f_c$). Beim Phasenkontrastverfahren wird an der Stelle $x_0 = 0$ der Brennebene $F$ ein

* Auch jetzt sind die $B_n$-Glieder zu streichen, weil sie mit größer werdendem $z$ nicht abklingen, sondern wachsen würden, was physikalisch sinnlos ist.

** Es ist durchaus möglich, mit dem hier vorgetragenen Formalismus (Entwicklung nach FOURIER und stetiges Aneinanderfügen der Lichterregungen an Linsenflächen) auch reale Linsen zu behandeln.

„Kontrastblättchen" angebracht, das die hindurchgehende Lichtamplitude um den Faktor $\mu$ schwächt und die Lichtphase um den Winkel $\vartheta$ verzögert. Die Breite des Blättchens wird breiter als die des Lichtquellenspaltbildes $q \cdot f/f_c$, aber schmäler als der Abstand zweier Beugungsordnungen $x_1$ gewählt, so daß nur das Licht, das mit dem Koeffizienten $C_0$ zusammenhängt (nullte Beugungsordnung), das Blättchen passieren muß. Durch das Blättchen wird also der Koeffizient $C_0$ zu $C_0 \cdot \mu \cdot e^{i\vartheta}$ abgeändert. Das wirkt sich im nachfolgenden Gitterbild in der Bildebene $B$ natürlich so aus, als ob statt des wirklichen Gitters mit dem FOURIER-Koeffizienten $C_0$ ein solches mit dem anderen Koeffizienten $C_0 \cdot \mu \cdot e^{i\vartheta}$ vorliegen würde. Statt der wirklichen Lichterregung $u(x, 0)$ hinter dem Gitter wird also die abgeänderte Erregung $b(x)$

$$b(x) = u(x, 0) + C_0(\mu e^{i\vartheta} - 1) \quad * \tag{5}$$

das Gitterbild festlegen. Die Bildintensität ist zu $|b(x)|^2$ proportional, wenn man von den Effekten absieht, die vom begrenzten optischen Auflösungsvermögen (quergedämpfte Wellen und Aperturblenden) herrühren.

Auf eine Diskussion von (5) hinsichtlich der physikalischen Anwendung soll hier verzichtet werden. Das ist schon früher — im Falle eines Balkengitters beispielsweise von H. WOLTER [7] — ausführlich geschehen. Die Behandlung aperiodischer Objekte (statt Gitter) durch Verwendung des FOURIER-Integrals (statt der FOURIER-Reihe) läuft vollkommen analog und bleibt dem Leser überlassen.

Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN schulden wir Dank für viele fördernde Diskussionen.

## Literatur

[1] HÖNL, H.: Z. Physik **131**, 290 (1952). — [2] LOHMANN, A.: Optik **11**, 478 (1954). — [3] LOHMANN, A., u. H. WEGENER: Phys. Verh. **1951**, 127. — [4] LUMMER, O., u. F. REICHE: Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop. Braunschweig 1910. — [5] MENZEL, E.: Optik **5**, 385 (1949). — [6] SCHEFFERS, H.: Ann. Phys. **42**, 211 (1942). — [7] WOLTER, H.: Ann. Physik **7**, 33 (1950).

Dr. A. LOHMANN, Braunschweig, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule
Dr. H. WEGENER, Erlangen, Physikalisches Institut der Universität

* Gl. (5) zeigt, daß zwischen dem Phasenkontrastverfahren und der Interferenzmikroskopie Äquivalenz besteht. Es handelt sich im Sinne von [2] um zwei „duale" Verfahren. (5) besagt ja, daß die normale Objekterregung $u(x, 0)$ von einer ebenen Welle mit der Amplitude $C_0(\mu e^{i\vartheta} - 1)$ überlagert wird. Das ist aber bekanntlich das Wesentliche der Interferenzmikroskopie.

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 435—450 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

# Die LORENTZ-invariante Zwei-Teilchengleichung und Darstellungen der LORENTZ-Gruppe*

Von

GERALD GRAWERT

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 4. August 1955)*

Die Integralgleichung für die Wellenfunktion zweier Teilchen in quantisierten Feldtheorien muß invariant gegen Translationen und LORENTZ-Transformationen sein. Aus diesen Forderungen folgen ohne weitere Annahmen über spezielle Wechselwirkungsansätze qualitativ Aussagen über die im Prinzip möglichen Lösungen. Zu deren Ableitung werden der Raum der Wellenfunktionen ausreduziert nach irreduziblen Darstellungen der LORENTZ-Gruppe und das Ergebnis dieser Ausreduktion diskutiert. Bereits die homogene BETHE-SALPETER-Gleichung sollte gebundene und Streuzustände beschreiben.

## § 1

Eine der wesentlichen, in letzter Zeit vielfach behandelten Fragestellungen der Quantenfeldtheorie ist das Aufsuchen der gebundenen und der Streuzustände zweier in Wechselwirkung stehender Teilchen. Die zur Lösung dieses Problems zu untersuchende Gleichung ist zuerst von E. E. SALPETER und H. A. BETHE angegeben worden (Literatur [3]).

In der vorliegenden Arbeit sollen allgemeine Untersuchungen an Integralgleichungen vom Typ der BETHE-SALPETER-Gleichung angestellt werden. Es wird die im Impulsraum geschriebene Integralgleichung

$$\varphi(p_1, p_2) = \int A(p_1, p_2; k_1, k_2)\, \varphi(k_1, k_2)\, d^4k_1\, d^4k_2 \qquad (1)$$

behandelt. ($p_1$ usw. seien Vierervektoren, $d^4k_1$ vierdimensionales Volumelement.) Dabei sollen einmal, wenn wir an zwei in Wechselwirkung stehende Mesonen denken, $\varphi$ und $A$ als skalare Funktionen der angegebenen Impulsvariablen verstanden werden; zum anderen sind bei in Wechselwirkung stehenden Spinorteilchen $\varphi$ als 16-komponentiger Spinor und $A$ als Matrix aufzufassen, deren einzelne (Spinor- bzw. Matrix-)Komponenten Funktionen der Impulsvariablen sind.

Nicht eingegangen wird einerseits auf die Bedeutung der Wellenfunktionen $\varphi(p_1, p_2)$; andererseits auf die Ableitung des Integralkerns $A$

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers, Freie Universität, Berlin.

als eine Reihe in Termen, die zu bestimmten „Graphen" korrespondieren, somit auch nicht auf Divergenzschwierigkeiten. Vielmehr soll angenommen werden, daß (1) eine gegebene sinnvolle Integralgleichung mit vernünftigem Integralkern $A$ ist, und es sollen allein auf Grund der Invarianzeigenschaften, welche diese Gleichung aufweisen muß, allgemeine Aussagen über die Lösungsmannigfaltigkeit und deren Eigenschaften abgeleitet werden.

Wir führen Schwerpunktimpuls $P=p_1+p_2$ und Relativimpuls $p$ ein. Die Gl. (1) muß invariant sein gegen Translationen. Nun bedeutet Anwendung des infinitesimalen Translationsoperators auf $\varphi$ im Impulsraum Multiplikation mit $P=p_1+p_2$. Somit folgt aus der Forderung der Translationsinvarianz:

$$\left.\begin{aligned} &(P-K)\cdot A(p_1, p_2; k_1, k_2)=0, \\ &A(p_1, p_2; k_1, k_2)=\delta(P-K)\cdot B(P; p, k). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Dabei ist $\delta(P-K)$ die DIRACsche $\delta$-Funktion im Vierdimensionalen. Gehen wir mit (2) und dem Ansatz $\varphi(p_1, p_2)=f(P)\cdot\psi(p)$ in (1) ein, so verbleibt die Integralgleichung

$$\psi(p)=\int B(P; p, k)\,\psi(k)\,d^4k, \tag{3}$$

in die $P$ als Parameter eingeht. (Für den Fall zweier Spinorteilchen in Wechselwirkung soll $f(P)$ skalare Funktion, $\psi(p)$ 16-komponentiger Spinor sein.)

Der Integraloperator in Gl. (3) soll nun weiterhin invariant sein gegen LORENTZ-Transformationen. Diese Tatsache legt es nahe, zunächst (analog etwa dem Vorgang bei der Berechnung der Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms) den Raum der Funktionen bzw. Spinoren $\psi(p)$ auszureduzieren nach irreduziblen Darstellungen der LORENTZ-Gruppe.

## § 2

Wir betrachten zunächst zwei in Wechselwirkung stehende Mesonen, also skalare Funktionen $\psi(p)$. Für diese Funktionen sei Normierbarkeit gefordert:

$$\int|\psi(p)|^2\,d^4p<+\infty. \tag{4}$$

Die physikalische Begründung dieser Forderung ist bekanntlich ein offenes Problem. Auch in der vorliegenden Arbeit wird diese Forderung ohne weitere Diskussion eingeführt.

Im HILBERT-Raum $\mathfrak{H}$ aller Funktionen $\psi(p)$, für die (4) gilt, sei ein inneres Produkt durch

$$(\psi, \chi)=\int\overline{\psi(p)}\,\chi(p)\,d^4p$$

erklärt.

Die LORENTZ-Gruppe $\mathfrak{L}$ (i.e. die Gruppe aller linearen Transformationen $'p^i = a^i_j p^j$, welche die Metrik $s^2 = p^i p_i = (p_4)^2 - (p_1)^2 - (p_2)^2 - (p_3)^2$ invariant lassen* erfährt in $\mathfrak{H}$ eine unitäre Darstellung, die jeder LORENTZ-Drehung $D$ einen Operator $T_D$ vermittels

$$T_D \psi(p) = \psi(D^{-1} p) \tag{5}$$

zuordnet. Wir können $\mathfrak{H}$ sofort in zwei gegen LORENTZ-Transformationen invariante Teilräume zerlegen: $\mathfrak{H}_a$ (bzw. $\mathfrak{H}_b$) sei der Raum der Funktionen $\psi(p)$, für die gilt $\psi(p) = 0$, wenn $p^i p_i > 0$ [bzw. $\psi(p) = 0$, wenn $p^i p_i < 0$]. Offensichtlich sind $\mathfrak{H}_a$ und $\mathfrak{H}_b$ zueinander orthogonale, LORENTZ-invariante Unterräume von $\mathfrak{H}$, und es gilt:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_a \oplus \mathfrak{H}_b. \tag{6}$$

Wir betrachten infinitesimale LORENTZ-Drehungen

mit
$$\left.\begin{aligned} 'p^i &= p^i + \varepsilon \overset{(k,l)}{\eta}{}^i_j \, p^j \\ \overset{(k,l)}{\eta}{}^i_j &= \delta^i_k g_{lj} - \delta^i_l g_{kj}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(die eine kleine Drehung in der $k, l$-Ebene beschreiben), und führen Operatoren $I_{kl}$ ein durch

$$(I_{kl} p)^i = \overset{(k,l)}{\eta}{}^i_j \, p^j, \tag{8}$$

ferner Operatoren

$$\left.\begin{aligned} L_j &= i I^{kl}, \qquad (j,k,l) = \text{zyklisch } (1,2,3) \\ \Lambda_j &= i I^{j4}, \qquad j = 1,2,3, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$G = -\tfrac{1}{2} I^{kl} I_{kl} = \vec{L}^2 - \vec{\Lambda}^2. \tag{10}$$

Bei Drehungen im Dreidimensionalen (mit festem $'p^4 = p^4$ also) transformieren sich die $L_j$ und die $\Lambda_j$ wie Komponenten eines Dreiervektors; $G$ ist LORENTZ-Invariante.

Wir führen ferner „Polarkoordinaten" im vierdimensionalen Kontinuum ein, und zwar

| für Punkte mit $p^i p_i < 0$ durch | für Punkte mit $p^i p_i > 0$ durch |
|---|---|
| $p^4 = \varrho \operatorname{Sin} \chi$ | $p^4 = \varrho \operatorname{Cof} \chi$ |
| $p^3 = \varrho \operatorname{Cof} \chi \cos \vartheta$ | $p^3 = \varrho \operatorname{Sin} \chi \cos \vartheta$ |
| $p^2 = \varrho \operatorname{Cof} \chi \sin \vartheta \sin \varphi$ | $p^2 = \varrho \operatorname{Sin} \chi \sin \vartheta \sin \varphi$ |
| $p^1 = \varrho \operatorname{Cof} \chi \sin \vartheta \cos \varphi$ | $p^1 = \varrho \operatorname{Sin} \chi \sin \vartheta \cos \varphi.$ |

(11)

* Konvention: Über einen Index, der in einer Formel als oberer und als unterer Index auftritt, ist stets von 1 bis 4 zu summieren.

Dabei laufen die Koordinaten $\varphi$ von 0 bis $2\pi$, $\vartheta$ von 0 bis $\pi$

| | |
|---|---|
| $\chi$ von $-\infty$ bis $+\infty$ | $\chi$ von 0 bis $+\infty$ |
| $\varrho$ von 0 bis $+\infty$ | $\varrho$ von $-\infty$ bis $+\infty$. |

Bei der Darstellung (5) der LORENTZ-Gruppe $\mathfrak{L}$ im Raum $\mathfrak{H}$ wird jetzt

$$I_{kl} = p_k \frac{\partial}{\partial p^l} - p_l \frac{\partial}{\partial p^k} \tag{12}$$

bzw. in Polarkoordinaten z.B.

$$\left.\begin{aligned} L_3 &= \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \text{usw.} \\ \Lambda_3 &= i\left\{\cos\vartheta \frac{\partial}{\partial \chi} - \mathfrak{Tg}\,\chi \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right\} \quad \text{in } \mathfrak{H}_a, \\ \Lambda_3 &= i\left\{\cos\vartheta \frac{\partial}{\partial \chi} - \mathfrak{Ctg}\,\chi \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right\} \quad \text{in } \mathfrak{H}_b. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Das vierdimensionale Volumelement wird in den Polarkoordinaten (1):

$$\left.\begin{aligned} d^4p &= \varrho^3\,\mathfrak{Cof}^2\chi \sin\vartheta\, d\varrho\, d\chi\, d\vartheta\, d\varphi = \varrho^3 d\varrho\, d\Omega_a \quad \text{für } \mathfrak{H}_a, \\ d^4p &= \varrho^3\,\mathfrak{Sin}^2\chi \sin\vartheta\, d\varrho\, d\chi\, d\vartheta\, d\varphi = \varrho^3 d\varrho\, d\Omega_b \quad \text{für } \mathfrak{H}_b. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Der Parameter $\varrho$ wird bei LORENTZ-Drehungen nicht geändert. Beachten wir dies sowie die Zerlegung (6), so folgt, daß wir die gesuchte Ausreduktion von $\mathfrak{H}$ nach irreduziblen Darstellungsräumen der LORENTZ-Gruppe gewinnen, wenn wir die folgenden beiden Räume ausreduzieren:

A. $\mathfrak{H}'_a$, der Raum aller Funktionen $f(\chi,\vartheta,\varphi)$, für die $\int |f^2|\, d\Omega_a < \infty$ ist;
B. $\mathfrak{H}'_b$, der Raum aller Funktionen $f(\chi,\vartheta,\varphi)$, für die $\int |f|^2\, d\Omega_b < \infty$ ist.

Anders formuliert: Wir haben in $\mathfrak{H}'_a$ und in $\mathfrak{H}'_b$ ein vollständiges System von Basisvektoren so einzuführen, daß die Operatoren $G$ und etwa $\vec{L}^2$ und $L^3$ simultan auf Hauptachsen sind.

Die Lösung dieses Problems (deren Ableitung im Anhang skizziert wird) sei hier angegeben:

Wir können formal schreiben*:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}'_a &= \sum_{j_0=1}^{\infty} \oplus\, \mathfrak{R}(j_0, 0) \oplus \int_{-\infty}^{+\infty} \oplus\, d\mu\, \mathfrak{R}(0,\mu), \\ \mathfrak{H}'_b &= \int_0^{\infty} \oplus\, d\mu\, \mathfrak{R}(0,\mu). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

* Die Summe läuft über ganze Zahlen $j_0$.

Dabei ist $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ ein irreduzibler Darstellungsraum der LORENTZ-Gruppe, der aus eigentlichen Vektoren aufgebaut wird, die Eigenvektoren zum Operator $G$ mit dem Eigenwert $g = j_0^2 - 1$ sind. Als Zerlegung von $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ nach irreduziblen Darstellungsräumen der Drehgruppe im Dreidimensionalen $\mathfrak{G}_3$ (Transformationen mit ${}'p^4 = p^4$) gilt*:

$$\mathfrak{R}(j_0, 0) = \sum_{j=j_0}^{\infty} \oplus \mathfrak{r}_j, \tag{16}$$

wo $\mathfrak{r}_j$ $(2j+1)$-dimensionaler Darstellungsraum von $\mathfrak{G}_3$ und Eigenraum zum Operator $\vec{L}^2$ mit dem Eigenwert $j(j+1)$ ist.

$\mathfrak{R}(0, \mu)$ ist ein „Raum" aus uneigentlichen Vektoren, die Eigenvektoren zu $G$ zum Eigenwert $g = -\mu^2 - 1$ sind. Nach irreduziblen Darstellungsräumen von $\mathfrak{G}_3$ zerlegt, gilt*

$$\mathfrak{R}(0, \mu) = \sum_{j=0}^{\infty} \oplus \mathfrak{r}_j. \tag{16a}$$

(Das Eigenwertspektrum von $G$ besteht also aus dem kontinuierlichen Spektrum $-\infty < g \leqq -1$ und den diskreten Termen $g = j_0^2 - 1$ für $j_0 = 1, 2, 3, \ldots$.)

Als Basisvektoren können wir etwa wählen** in dem Raum $\mathfrak{r}_{j_0}$ von $\mathfrak{R}(j_0, 0)$:

$$\Psi_{j_0, m}^{j_0, 0} = \frac{\sqrt{2 \cdot (2j_0 - 1)!}}{(j_0 - 1)!\, 2^{j_0}} \cdot \frac{Y_{j_0, m}(\vartheta, \varphi)}{\mathfrak{Cof}^{j_0+1} \chi}, \tag{17}$$

in dem Teilraum $\mathfrak{r}_0$ aus $\mathfrak{R}(0, \mu)$ zu $\mathfrak{H}_a'$:

$$\tilde{\Psi}_{0,0}^{0,\mu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{e^{i\mu\chi}}{\mathfrak{Cof}\, \chi} Y_{0,0}, \tag{17a}$$

in dem Teilraum $\mathfrak{r}_0$ aus $\mathfrak{R}(0, \mu)$ zu $\mathfrak{H}_b'$:

$$\tilde{\Psi}_{0,0}^{0,\mu} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \mu\chi}{\mathfrak{Sin}\, \chi} Y_{0,0}. \tag{17b}$$

Die übrigen Basisvektoren lassen sich mit Hilfe von Rekursionsformeln berechnen. Vgl. den Anhang.

## § 3

Zur Lösung der Integralgleichung (3) machen wir nun den Ansatz

$$\psi(p) = f(\varrho) \cdot \Psi_{j,m}^{j_0,0}(\chi, \vartheta, \varphi) \quad \text{bzw.} \quad \psi(p) = f(\varrho) \cdot \tilde{\Psi}_{j,m}^{0,\mu}(\chi, \vartheta, \varphi).$$

* Die Summe läuft über ganze $j$.

** In den Formeln (17) bis (17b) sind Normierungsfaktoren eingefügt. $Y_{j,m}$ sind die bekannten Kugelfunktionen (vgl. Anhang).

Wegen der LORENTZ-Invarianz von (3) muß jetzt verbleiben die Integralgleichung

$$f(\varrho) = \int K(g, \eta, P^2; \varrho, \varrho') f(\varrho') \varrho'^3 d\varrho'. \tag{18}$$

Der Integralkern $B$ in (3) war abhängig von Parametern $P_i$. Diese Parameterabhängigkeit muß sich auf den Kern $K$ in (18) übertragen; da aber sämtliche anderen in Gl. (18) eingehenden Größen LORENTZ-Invarianten sind, kann $K$ nur noch von einer aus den $P_i$ gebildeten LORENTZ-Invarianten, also $P^2 = P^i P_i$ abhängen. Der Kern $K$ wird im allgemeinen ferner abhängig werden von Parametern $g$ und $\eta$ ($g =$ Eigenwert von $G$, $\eta =$ Spiegelungscharakter), welche die jeweilige

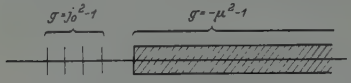



Fig. 1. Ein Eigenwert des Operators $K$ in seiner Abhängigkeit von $g$. Festes $\eta$, $P^2$

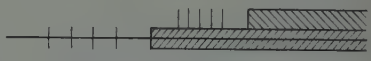


Fig. 2. Eigenwertspektrum von $K$ für festes $P^2$

irreduzible Darstellung der LORENTZ-Gruppe kennzeichnen. [Eine Abhängigkeit des Kerns $K$ von $j$ und $m$ kann selbstverständlich nicht auftreten, da der Integraloperator $B$ in (3) vertauschbar ist mit Operatoren, wie z.B. $L_1, \Lambda_3$ usw., die aus Funktionen $\Psi^{j_0,0}_{j,m}$ andere $\Psi^{j_0,0}_{j',m'}$ machen.]

Um (18) weiter lösen zu können, müßten wir jetzt den Integralkern $A$ bzw. $B$ für ein spezielles Problem, d.h. einen speziellen Wechselwirkungsansatz, kennen und mit ihm eingehen. Wir wollen dies hier nicht tun, vielmehr jetzt diskutieren, was sich ohne speziellen Ansatz (also allein auf Grund der Invarianzforderungen) qualitativ für die Lösungen der Zwei-Teilchengleichung ergibt.

Wir wollen annehmen, daß für festgehaltene Parameter $g, \eta, P^2$ der Integraloperator $K$, definiert durch

$$Kf = \int K(g, \eta, P^2; \varrho, \varrho') f(\varrho') \varrho'^3 d\varrho'$$

ein rein diskretes Eigenwertspektrum hat. Der Operator $K$ wird sicher eine stetige Funktion der Parameter sein; die Eigenwerte $\varkappa$ werden sich bei Variation der Parameter somit auch stetig mit diesen ändern. Betrachten wir einen Eigenwert $\varkappa_0(g)$ und seine Abhängigkeit von $g$, so wird sich ein Bild, wie es Fig. 1 zeigt, ergeben: Neben diskreten Werten zu $g = 0, 3, 8, \ldots$ steht ein Kontinuum zu $-\infty < g \leq -1$.

Für festes $P^2$ alle Eigenwerte $\varkappa(g, \eta)$ betrachtet wird sich etwa Fig. 2 ergeben: Einige diskrete Eigenwerte und ein Kontinuum, in dem weitere diskrete Eigenwerte liegen können, das entartet sein kann usw. Schließlich betrachten wir noch die Abhängigkeit der Eigenwerte von $P^2$, die ebenfalls stetig sein wird, und gewinnen Fig. 3.

Die Integralgleichung für die Wellenfunktion zweier Mesonen in Wechselwirkung lautet nun (18) $Kf = f$. Wir haben zu fragen nach

dem Eigenwert 1 des Operators $K$. Für welche Werte von $P^2$ wird $\varkappa(g, \eta, P^2) = 1$? Dieses $P^2$-Spektrum wird nun experimentell beobachtbar sein und wird einige diskrete Werte und ein Kontinuum durchlaufen (mit eventuell diskreten Werten im Kontinuum usw.). Siehe die Gerade $\varkappa = 1$ in Fig. 3.

Zu den diskreten Werten des $P^2$-Spektrums gehören Funktionen $\psi(p)$, die über $d^4p$ absolut quadratisch integrierbar sind. Bei Transformation in den Ortsraum werden daraus Funktionen $\varphi(x)$ der Relativkoordinaten, für die das Integral $\int |\varphi(x)|^2 d^4x$ existiert, für die also $|\varphi(x)|^2$ nur in einer Umgebung des Nullpunktes wesentlich von Null verschieden ist. Wenn wir nun annehmen dürfen, daß die Wellenfunktion $\varphi(x)$ etwas mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu tun hat, so hieße dies: Die beiden Mesonen sind dicht beieinander. Den diskreten $P^2$-Werten entsprechen gebundene Zustände.

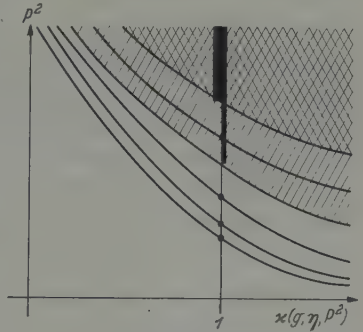


Fig. 3. Eigenwertspektrum von $K$ in Abhängigkeit von $P^2$

Zu den $P^2$-Werten aus dem Kontinuum gehören nicht quadratisch integrierbare Funktionen. (Das Integral über $\chi$ divergiert.) Entsprechend dem obigen Gedankengang werden wir zu interpretieren haben: Diesen $P^2$-Werten entsprechen *nicht*-gebundene Zustände.

Bereits die homogene BETHE-SALPETER-Gleichung sollte also sowohl gebundene als auch Streuzustände als Lösungen enthalten.

(Diese Interpretation wird allerdings von dem noch offenen Problem berührt, welche Bedeutung man physikalisch der Relativzeit zuzumessen hat.)

Physikalisch interessant ist folgendes Ergebnis: Zu den diskreten $P^2$-Werten, d.h. also zu den gebundenen Zuständen, gehören Funktionen aus Darstellungsräumen $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ der LORENTZ-Gruppe, für die (16) gilt. Es liegt nahe, den Wert $j_0$ als Eigendrehimpuls des gebundenen Zustandes zu interpretieren. Mithin sind die Bindungszustände zweier skalarer oder pseudoskalarer Mesonen Teilchen vom Eigendrehimpuls 1, 2 oder höher, mindestens Vektormesonen.

## § 4

WICK [4] — und im Anschluß daran weitere explizite Ergebnisse berechnend CUTKOSKY [1] — befassen sich ebenfalls mit einem Vorgang zur Lösung der BETHE-SALPETER-Gleichung. WICK geht folgendermaßen vor: In einer komplexen $k^4$-Ebene wird der Weg für die Integration über $dk^4$ [bei der Integration über $d^4k$ in (3)], der zunächst

über die reelle $k^4$-Achse läuft, herumgezogen in einen Weg über die imaginäre Achse. Der Koordinatenraum mit der LORENTZ-Metrik $p_4^2 - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2$ geht dabei gewissermaßen über in einen vierdimensionalen Koordinatenraum mit Euklidischer Metrik.

Zur Diskussion der Integralgleichung (3) können jetzt die bekannten Ergebnisse der Darstellungstheorie der Gruppe $\mathfrak{G}_4$ aller Drehungen eines vierdimensionalen Euklidischen Raumes herangezogen werden. Die Ausreduktion des HILBERT-Raumes $\mathfrak{H}_E$ aller Funktionen $\psi(p_E)$, für die das Integral

$$\int |\psi(p_E)|^2 d^4 p_E$$

existiert (der Index $E$ soll kennzeichnen, daß die Koordinaten $p_E$ die Punkte eines Raumes mit Euklidischer Metrik wiedergeben), führt auf irreduzible Darstellungsräume der Gruppe $\mathfrak{G}_4$, denen rückwärts wieder irreduzible Darstellungsräume der LORENTZ-Gruppe $\mathfrak{L}$ entsprechen.

Bei den Darstellungsräumen von $\mathfrak{L}$, die wir auf diesem Wege gewinnen, handelt es sich um endlichdimensionale Räume $\mathfrak{R}(0, ij_1)$ $-j_1 = 1, 2, 3, \ldots$ — für die als zu (16), (16a) analoge Zerlegung gilt $\mathfrak{R}(0, ij_1) = \sum_{j=0}^{j_1} \oplus \mathfrak{r}_j$, damit um ganz andere Räume als die, welche in der vorliegenden Arbeit bei der Ausreduktion des HILBERT-Raumes $\mathfrak{H}_L$ der Funktionen $\psi(p_L)$ mit

$$\int |\psi(p_L)|^2 d^4 p_L < \infty$$

gewonnen wurden. (Der Index $L$ soll auf LORENTZ-Metrik hinweisen.)

Dies bedeutet aber: Die beiden HILBERT-Räume $\mathfrak{H}_L$ und $\mathfrak{H}_E$ haben überhaupt nichts miteinander zu tun. Der Vorgang von WICK-CUTKOSKY löst gar nicht die gestellte Aufgabe: Behandlung der Gl. (3) für Funktionen $\psi(p)$ aus $\mathfrak{H}_L$.

## § 5

Betrachten wir zwei Spinorteilchen in Wechselwirkung, so haben wir den Produktraum

$$\mathfrak{H} \times \mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2$$

nach irreduziblen (korrekter: nicht-vollreduziblen — vgl. Anhang) Darstellungsräumen der LORENTZ-Gruppe auszureduzieren. $\mathfrak{H}$ ist der in § 2 betrachtete Funktionenraum, $\mathfrak{S}_1$ und $\mathfrak{S}_2$ sind zwei vierdimensionale Spinorräume, in denen die infinitesimalen Drehoperatoren durch

$$I_{kl} = -\tfrac{1}{2}\gamma_k\gamma_l \qquad (k \neq l)$$

dargestellt werden. ($\gamma_k$ sind die vier DIRAC-Matrizen.) Das Ergebnis dieser Ausreduktion ist im Anhang enthalten.

Zur Lösung von (3) können wir den Ansatz machen

$$\psi(p) = f(\varrho) \cdot \Psi^{j,\mu}_{j,m},$$

wo $\Psi$ von $\chi, \vartheta, \varphi$ abhängiger Spinor und $f(\varrho)$ skalare Funktion ist. Die weitere Diskussion läuft analog wie im § 3 und führt zu analogen Ergebnissen. Nur eine Bemerkung ist zu machen: Als gebundene Zustände zweier Spinorteilchen in Wechselwirkung können im allgemeinen auch Teilchen mit dem Eigendrehimpuls 0 auftreten.

## Anhang

### *Zur Darstellungstheorie der* LORENTZ-*Gruppe*

Die volle LORENTZ-Gruppe $\mathfrak{L}$ läßt sich als Direktprodukt schreiben:

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_e \times \{E, S\} \times \{E, Z\}. \tag{A 1}$$

Hierin ist

$E$ die identische Transformation $'p^i = p^i$,
$S$ die Spiegelung $'p^i = -p^i$,
$Z$ die „Zeitumkehr" $'p^k = p^k$ für $k = 1, 2, 3$; $'p^4 = -p^4$,

$\mathfrak{L}_e$ die „eigentliche LORENTZ-Gruppe", ist die Gruppe aller (in der Gruppentopologie) auf stetigem Wege von der Identität aus erreichbaren Elemente. Sie wird von den Operatoren $I_{kl}$ bzw. $L_j$ und $\Lambda_j$ — Gl. (8) bzw. (9) — erzeugt.

Für die Operatoren $L_j$ und $\Lambda_j$ gelten die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} &[L_j, L_k] = i\, L_l \\ &[\Lambda_j, \Lambda_k] = -i\, L_l \\ &[L_j, \Lambda_k] = [\Lambda_j, L_k] = i\, \Lambda_l \\ &[L_j, \Lambda_j] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (j, k, l) = \text{zyklisch } (1, 2, 3) \tag{A 2}$$

Neben dem in (10) eingeführten LORENTZ-invarianten Operator $G$ betrachten wir den gegenüber eigentlichen LORENTZ-Transformationen invarianten Operator

$$F = -\tfrac{1}{4}\, \varepsilon^{ijkl} I_{ij} I_{kl} = \vec{L} \cdot \vec{\Lambda}. \tag{A 3}$$

($\varepsilon^{ijkl}$ ist der in allen Indizes antisymmetrische Tensor.)

Wir betrachten nun einen Vektorraum $\mathfrak{R}$, in dem $\mathfrak{L}_e$ eine nichtvollreduzible Darstellung erfährt und in dem die Operatoren $G$ und $F$ wie Vielfache des Eins-Operators wirken.

$$G = g \cdot 1, \qquad F = f \cdot 1. \tag{A 4}$$

($f$ und $g$ komplexe Zahlen.)

Die Gruppe der Drehungen im Dreidimensionalen $\mathfrak{G}_3$ (die als Erzeugende die drei Operatoren $L_j$ besitzt) wird in $\mathfrak{R}$ eine im allgemeinen reduzible Darstellung erfahren. Wir denken uns $\mathfrak{R}$ ausreduziert nach irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{G}_3$:

$$\mathfrak{R} = \sum_{j,\nu} \oplus \mathfrak{r}_j^{(\nu)}. \tag{A 5}$$

$\mathfrak{r}_j^{(\nu)}$ sei $(2j+1)$-dimensionaler irreduzibler Darstellungsraum von $\mathfrak{G}_3$; $\nu$ numeriere die eventuell auftretende Vielfachheit. Wir denken uns ferner ein System von Basisvektoren $\varphi_{j,m}^{(\nu)}$ in $\mathfrak{R}$ gewählt derart, daß

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_{j,m}^{(\nu)} \in \mathfrak{r}_j^{(\nu)} \\ &\vec{L}^2 \varphi_{j,m}^{(\nu)} = j(j+1)\varphi_{j,m}^{(\nu)}, \qquad L_3 \varphi_{j,m}^{(\nu)} = m \cdot \varphi_{j,m}^{(\nu)} \quad \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{A 6}$$

(Dies läßt sich nach den bekannten Ergebnissen der Darstellungstheorie von $\mathfrak{G}_3$ stets erreichen.)

Wir können nun die Operatoren $\Lambda_j$ als Matrixoperatoren in diesem System von Basisvektoren darstellen und gelangen unter Beachtung der Relationen (A 2) zu einer vollständigen Aufzählung und Charakterisierung aller Darstellungsräume $\mathfrak{R}$, die unseren obigen Forderungen genügen. Der Gang dieser Überlegungen ist bei HARISH-CHAUDRA — Literatur [2] — (etwas vereinfacht) vorgezeichnet und kann nach diesem Vorbild leicht durchgeführt werden.

Es ergibt sich: Ein nicht-vollreduzibler Darstellungsraum $\mathfrak{R}$ von $\mathfrak{L}_e$ kann durch zwei Parameter $j_0$ und $\mu$ charakterisiert werden; wir schreiben darum $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}(j_0, \mu)$. $j_0$ kann die Werte $0, {}^1/_2, 1, {}^3/_2, 2, \ldots$ annehmen, $\mu$ alle komplexen Zahlwerte. Es wird in $\mathfrak{R}(j_0, \mu)$

$$g = j_0^2 - \mu^2 - 1, \qquad f = j_0 \cdot \mu. \tag{A 4a}$$

Die Zerlegung (A 5) lautet:

$$\mathfrak{R}(j_0, \mu) = \mathfrak{r}_{j_0} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+1} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+2} \oplus \cdots, \tag{A 5a}$$

eine Vielfachheit wie in (A 5) durch $\nu$ numeriert, tritt nicht auf.

Etwas sorgfältiger müssen wir auf die Räume $\mathfrak{R}(j_0, \mu)$ achten, wenn $\mu = \pm i(j_0 + n)$ mit ganzem $n$ ist. In diesem Fall liegen nicht-vollreduzible Räume vor, die einen echten irreduziblen Teilraum enthalten. Dies ist entweder

$$\mathfrak{T}_1 = \sum_{j=j_0+n}^{\infty} \oplus \mathfrak{r}_j$$

oder aber

$$\mathfrak{T}_2 = \sum_{j=j_0}^{j_0+n-1} \oplus \mathfrak{r}_j.$$

Im ersten Fall ist $\mathfrak{T}_1$ isomorph zu $\mathfrak{R}(j_0+n, \pm i j_0)$, im zweiten Fall liegt ein endlich-dimensionaler irreduzibler Darstellungsraum vor. Gehen

wir von vornherein von einem endlich-dimensionalen $\mathfrak{R}$ aus, so muß sich ergeben $\mathfrak{R}$ gleich einem dieser $\mathfrak{T}_2$.

Der Operator $\Lambda_3$ wirkt in dem nach (A 6) gewählten Basissystem in folgender Weise

$$\left.\begin{aligned}\Lambda_3 \varphi_{j,m}^{j_0,\mu} = &\sqrt{\frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)}}\, a(j)\, \varphi_{j+1,m}^{j_0,\mu} + \\ &+ \frac{m j_0 \mu}{j(j+1)}\, \varphi_{j,m}^{j_0,\mu} + \sqrt{\frac{(j+m)(j-m)}{(2j+1)(2j-1)}}\, b(j)\, \varphi_{j-1,m}^{j_0,\mu}\end{aligned}\right\} \quad \text{(A 7)}$$

mit

$$a(j-1)\cdot b(j) = \frac{1}{j^2}\cdot (j^2 - j_0^2)(j^2+\mu^2).$$

Für alle $j$-Werte, für die $a \cdot b \neq 0$ ist, können wir in die Basisvektoren einen Zahlenvektor so hineinnehmen, daß

$$a(j-1) = b(j) = \frac{1}{j}\sqrt{(j^2-j_0^2)(j^2+\mu^2)}. \quad \text{(A 7a)}$$

Der Vektorraum $\mathfrak{R}$, den wir betrachten, sei ein Raum von Funktionen $\Psi(\chi, \vartheta, \varphi)$. ($\chi, \vartheta, \varphi$ seien dabei „Polarkoordinaten" im vierdimensionalen Kontinuum, die nach (11) eingeführt werden. Wir fordern zunächst noch nicht Normierbarkeit der Funktionen $\Psi$.) In $\mathfrak{R}$ erfahre $\mathfrak{L}_e$ die Darstellung nach (5).

Man überzeugt sich zunächst mit Hilfe von (12), daß der Operator $F$ in $\mathfrak{R}$ als Nulloperator wirkt. Also muß $f = j_0 \cdot \mu = 0$ werden.

Das System von Basisvektoren in $\mathfrak{R}$, das (A 6) genügt, wird die Form $f(\chi)\cdot Y_{j,m}(\vartheta, \varphi)$ haben. Hierin sind $Y_{j,m}$ die Kugelfunktionen; wir setzen mit den üblichen Normierungsfaktoren

$$Y_{j,m}(\vartheta,\varphi) = \frac{\sqrt{2j+1}}{\sqrt{4\pi\cdot 2^j\cdot j!}}\sqrt{\frac{(j+m)!}{(j-m)!}}\, e^{im\varphi}\sin^{-m}\vartheta\,\frac{d^{j-m}}{dz^{j-m}}(1-z^2)^j$$

mit $z = \cos\vartheta$. Wenden wir auf eine derartige Funktion den Operator $\Lambda_3$ nach (13) an, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}\Lambda_3 f(\chi)\, Y_{j,m} = &\, Y_{j+1,m}\sqrt{\frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)}}\cdot\frac{1}{i}\{f' - j\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, f\} + \\ &+ Y_{j-1,m}\sqrt{\frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)}}\cdot\frac{1}{i}\{f' + (j+1)\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, f\}\end{aligned}\right\} \quad \text{(A 8)}$$

bzw. $\mathfrak{Ctg}\,\chi$ an Stelle von $\mathfrak{Tg}\,\chi$.

Fall I: $\mu = 0$, $j_0 \neq 0$. ($j_0$ muß ganzzahlig sein, da bei der Ausreduktion von $\mathfrak{R}$ nach $\mathfrak{G}_3$ nur die irreduziblen Darstellungen zu ganzem $j$ auftreten.) Wir setzen für die Basisvektoren an

$$\Psi_{j,m}^{j_0,0} = W_{j_0,j}(\chi)\cdot Y_{j,m}(\vartheta,\varphi). \quad \text{(A 9)}$$

Aus (A 8) folgt für $W_{j_0,j_0}$ die Differentialgleichung ($j_0$ soll ja der kleinste auftretende $j$-Wert sein!):

$$W'_{j_0,j_0} + (j_0+1)\,\mathfrak{Tg}\,\chi \cdot W_{j_0,j_0} = 0$$

aus der (bis auf einen Normierungsfaktor)

$$W_{j_0,j_0} = 1/\mathfrak{Cof}^{j_0+1}\chi$$

folgt. Durch Vergleich von (A 8) mit (A 7), (A 7a) ergeben sich Rekursionsformeln, auf Grund deren sich die $W_{j_0,j}$ für $j > j_0$ berechnen lassen:

$$\left.\begin{aligned} W_{j_0,j+1} &= \frac{1}{i\sqrt{(j+1)^2 - j_0^2}} \cdot (W'_{j_0,j} - j\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, W_{j_0,j}), \\ W_{j_0,j-1} &= \frac{1}{i\sqrt{j^2 - j_0^2}} \cdot (W'_{j_0,j} + (j+1)\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, W_{j_0,j}). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A 10)}$$

(Beziehungsweise tritt an die Stelle von $\mathfrak{Cof}\,\chi$ $\mathfrak{Sin}\chi$, an die von $\mathfrak{Tg}\,\chi$ $\mathfrak{Ctg}\,\chi$.)

Fall II: $j_0 = 0$, $\mu$ beliebig. Ansatz für die Basisvektoren

$$\tilde{\Psi}^{0,\mu}_{j,m} = X_{\mu,j}(\chi) \cdot Y_{j,m}(\vartheta, \varphi). \qquad \text{(A 11)}$$

Rekursionsformeln:

$$\left.\begin{aligned} X_{\mu,j+1} \cdot a(j) &= \frac{1}{i}\{X'_{\mu,j} - j\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, X_{\mu,j}\}, \\ X_{\mu,j} \cdot b(j+1) &= \frac{1}{i}\{X'_{\mu,j+1} + (j+2)\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, X_{\mu,j+1}\}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A 12)}$$

Aus (A 12) folgt die Differentialgleichung

$$X''_{\mu,j} + 2\,\mathfrak{Tg}\,\chi\, X'_{\mu,j} + \{\mu^2 + (j+1)^2 - j - j(j+1)\,\mathfrak{Tg}^2\chi\}\, X_{\mu,j} = 0,$$

die für jedes $\mu$ (und $j$) zwei linear unabhängige Lösungen besitzt. Für $j = 0$ lauten sie etwa (bis auf Normierungsfaktoren) $e^{\pm i\mu\chi}/\mathfrak{Cof}\,\chi$.

(Beziehungsweise tritt wieder $\mathfrak{Sin}\chi$ an die Stelle von $\mathfrak{Cof}\,\chi$, $\mathfrak{Ctg}\,\chi$ an die von $\mathfrak{Tg}\,\chi$.)

Durch genauere Untersuchung der Fälle $\mu = \pm in$ mit ganzem $n$ kann man hier explizit das Auftreten der oben erwähnten Darstellungsräume erkennen, die nicht-vollreduzibel sind, aber irreduzibele echte Teilräume enthalten.

Eine Bemerkung ist angebracht für den Fall, daß wir Funktionen „innerhalb des Lichtkegels", d.h. für Punkte mit $p^i p_i > 0$ betrachten. Wir wählen die Basisvektoren aufbauend von

$$\frac{\sin\mu\chi}{\mathfrak{Sin}\,\chi}\, Y_{0,0} \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\cos\mu\chi}{\mathfrak{Sin}\,\chi}\, Y_{0,0}.$$

Die Vektoren der letzteren Gruppe haben eine Singularität für $\chi = 0$, zeichnen also die „Zeitachse" ($\chi = 0$, d.h. $p^1 = p^2 = p^3 = 0$) aus, die gegenüber LORENTZ-Transformationen in keiner Weise ausgezeichnet

ist. Diese Vektoren werden zwar noch einen Darstellungsraum der LORENTZ-Algebra (d.h. des von den $L_j, \Lambda_j$ erzeugten Polynomringes) aufspannen, aber keinen korrekten Darstellungsraum der Gruppe $\mathfrak{L}_e$ mehr.

Wir fordern jetzt weiterhin Normierbarkeit der Funktionen $\Psi(\chi, \vartheta, \varphi)$ und überlegen, welche der eben gefundenen Darstellungen nun in $\mathfrak{H}_a'$ und $\mathfrak{H}_b'$ (vgl. § 2) noch auftreten können.

Fall A von § 2, $\mathfrak{H}_a'$: Wir betrachten hieraus zunächst den Teilraum aller Funktionen, die zum Eigenwert 0 von $\vec{L}^2$ gehören. Dies ist der Raum aller Funktionen $f(\chi) \cdot Y_{0,0}$, für die das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f|^2 \mathfrak{Cof}^2 \chi \, d\chi$$

existiert. Wir sehen sofort, daß in $\mathfrak{H}_a'$ die $\mathfrak{R}(0, \mu)$ nur zu *reellen* $\mu$ auftreten. Denn mit (17a) können wir schreiben

$$\begin{cases} f(\chi) Y_{0,0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(\mu) \, \Psi_{0,0}^{0,\mu} \, d\mu, \\ \tilde{f}(\mu) = \int f(\chi) Y_{0,0} \, \overline{\Psi_{0,0}^{0,\mu}} \, d\Omega_a. \end{cases}$$

Dies ist nichts anderes als das FOURIER-Theorem. Neben diesen $\mathfrak{R}(0, \mu)$ können und werden in $\mathfrak{H}_a'$ genau die $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ noch auftreten. Denn die Funktionen in (A 9) sind im Fall A normierbar. Zur Normierung von (17) und (17a): Es ist

$$\int |\Psi_{j,m}^{j_0,0}|^2 \, d\Omega_a = 1, \quad \int \overline{\Psi_{0,0}^{0,\mu}} \, \Psi_{0,0}^{0,\mu'} \, d\Omega_a = \delta(\mu - \mu').$$

Fall B von § 2, $\mathfrak{H}_b'$: Teilraum zum Eigenwert 0 von $\vec{L}^2$ ist der Raum aller Funktionen $f(\chi) Y_{0,0}$, für die

$$\int_0^{\infty} |f|^2 \mathfrak{Sin}^2 \chi \, d\chi$$

existiert. (Man beachte, daß $\chi$ hier nur von 0 bis $\infty$ variiert.) Das FOURIER-Theorem lautet jetzt mit (17b):

$$\begin{cases} f(\chi) Y_{0,0} = \int_0^{\infty} \tilde{f}(\mu) \, \Psi_{0,0}^{0,\mu} \, d\mu, \\ \tilde{f}(\mu) = \int f(\chi) Y_{0,0} \, \overline{\Psi_{0,0}^{0,\mu}} \, d\Omega_b. \end{cases}$$

Die Räume $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ treten nicht auf!

Damit haben wir die Formeln (15) von § 2 und die daran anschließenden Bemerkungen bewiesen.

Haben wir einen Darstellungsraum der vollen LORENTZ-Gruppe $\mathfrak{L}$ nach nicht-vollreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{L}_e$ ausreduziert, so haben wir damit praktisch auch schon die Ausreduktion für $\mathfrak{L}$.

Man beachte nämlich (A 1), die Relationen $FS = SF$ und $FZ = -ZF$ sowie daß die Gruppen $\{E, S\}$, $\{E, Z\}$ als irreduzible Darstellungen nur

$$(E \to 1,\ S \text{ bzw. } Z \to 1) \qquad (E \to 1,\ S \text{ bzw. } Z \to -1)$$

besitzen. Räume $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ und $\mathfrak{R}(0, \mu)$ können so gewählt werden, daß sie schon nicht-vollreduzibel bezüglich $\mathfrak{L}$ sind. Für $j_0 \cdot \mu \neq 0$ können Räume $\mathfrak{R}(j_0, \mu) \oplus \mathfrak{R}(j_0, -\mu)$ als nicht-vollreduzibel bezüglich $\mathfrak{L}$ gewählt werden. Dann gilt $S\varphi = +\varphi$ oder aber $S\varphi = -\varphi$ für alle Vektoren $\varphi$. Die Wirkungsweise von $Z$ folgt sofort aus den beiden Relationen

$$FZ = -ZF \qquad \text{und} \qquad \Lambda_3 Z = -Z\Lambda_3.$$

Wir wollen einen Produktraum $\mathfrak{R}(j_0, \mu) \times \mathfrak{R}(\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}i) = \mathfrak{P}$ ausreduzieren bezüglich $\mathfrak{L}_e$. Die infinitesimalen Drehoperatoren in $\mathfrak{R}(j_0, \mu)$ seien $L_j', \Lambda_j'$, die im zweidimensionalen Raum $\mathfrak{R}(\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}i)$ seien $\frac{1}{2}\sigma_j$, $\pm\frac{i}{2}\sigma_j$, so daß also im Produktraum $\mathfrak{P}$:

$$L_j = L_j' + \tfrac{1}{2}\sigma_j, \qquad \Lambda_j = \Lambda_j' \pm \tfrac{i}{2}\sigma_j.$$

Die $\sigma_j$ sind drei (PAULIsche Spin-)Matrizen, für die gilt:

$$\sigma_j\sigma_k + \sigma_k\sigma_j = 2\delta_{jk}.$$

Wie man leicht berechnet, gilt in $\mathfrak{P}$:

$$G = (j_0^2 - \mu^2 - 1) + \tfrac{3}{2} + 2\Gamma,$$

$$F = j_0 \cdot \mu \pm \tfrac{3}{4} i \pm i\Gamma$$

mit

$$\Gamma = \tfrac{1}{2}\vec{L'}\cdot\vec{\sigma} \mp \tfrac{i}{2}\vec{\Lambda'}\cdot\vec{\sigma},$$

sowie

$$\left(\Gamma + \tfrac{1}{2}\right)^2 = \tfrac{1}{4}(j_0 \mp i\mu)^2.$$

Zur Ausreduktion von $\mathfrak{P}$ haben wir Eigenräume von $\Gamma$ in $\mathfrak{P}$ aufzusuchen. Falls $\Gamma$ nicht bereits als Vielfaches des Einsoperators in $\mathfrak{P}$ wirkt (siehe die Ausnahmefälle unten), muß $\mathfrak{P}$ in zwei Teilräume zu den Eigenwerten

$$-\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}(j_0 \mp i\mu) \qquad \Big| \qquad -\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}(j_0 \mp i\mu)$$

des Operators $\Gamma$ aufspalten. Es wird in diesen Teilräumen

$$F = \left(j_0 + \tfrac{1}{2}\right)\left(\mu \pm \tfrac{i}{2}\right) \qquad \Big| \qquad F = \left(j_0 - \tfrac{1}{2}\right)\left(\mu \mp \tfrac{i}{2}\right)$$

$$G = \left(j_0 + \tfrac{1}{2}\right)^2 - \left(\mu \pm \tfrac{i}{2}\right)^2 - 1 \qquad \Big| \qquad G = \left(j_0 - \tfrac{1}{2}\right)^2 - \left(\mu \mp \tfrac{i}{2}\right)^2 - 1.$$

Denken wir uns $\mathfrak{P}$ nach irreduziblen Darstellungsräumen $\mathfrak{r}_j$ von $\mathfrak{G}_3$ ausreduziert, so ergibt sich wegen

$$\mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2}i\right) = \mathfrak{r}_{\frac{1}{2}}, \qquad \mathfrak{R}(j_0, \mu) = \mathfrak{r}_{j_0} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+1} \oplus \cdots :$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{P} = {} & \mathfrak{r}_{j_0+\frac{1}{2}} \oplus \mathfrak{r}^{(1)}_{j_0+\frac{1}{2}} \oplus \mathfrak{r}^{(1)}_{j_0+\frac{3}{2}} \oplus \cdots \\ & \oplus \mathfrak{r}^{(2)}_{j_0+\frac{1}{2}} \oplus \mathfrak{r}^{(2)}_{j_0+\frac{3}{2}} \oplus \cdots .\end{aligned}$$

Zusammengenommen folgt:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{R}(j_0, \mu) \times \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2}i\right) &= \mathfrak{R}\left(j_0 + \tfrac{1}{2}, \mu \pm \tfrac{i}{2}\right) \oplus \mathfrak{R}\left(j_0 - \tfrac{1}{2}, \mu \mp \tfrac{i}{2}\right) \\ &\qquad \text{für} \quad j_0 \neq 0, \\ \mathfrak{R}(0, \mu) \times \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2}i\right) &= \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, \mu \pm \tfrac{i}{2}\right) \oplus \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, -\mu \pm \tfrac{i}{2}\right).\end{aligned}\right\} \text{(A 13)}$$

Ausnahmefälle (sämtliche Räume endlich-dimensional):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{R}\left(j_0, +i(j_0+1)\right) \times \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, -\tfrac{3}{2}i\right) &= \mathfrak{R}\left(j_0 - \tfrac{1}{2}, i(j_0 + \tfrac{3}{2})\right) \\ \mathfrak{R}\left(j_0, -i(j_0+1)\right) \times \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, +\tfrac{3}{2}i\right) &= \mathfrak{R}\left(j_0 - \tfrac{1}{2}, -i(j_0 + \tfrac{3}{2})\right).\end{aligned}\right\} \quad \text{(A 14)}$$

Zur Ausreduktion von $\mathfrak{H}'_a \times \mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2$ bzw. $\mathfrak{H}'_b \times \mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2$ beachten wir die Formeln (15) sowie, daß für den vierdimensionalen Spinraum $\mathfrak{S}_i$ gilt:

$$\mathfrak{S}_i = \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, +\tfrac{3}{2}i\right) \oplus \mathfrak{R}\left(\tfrac{1}{2}, -\tfrac{3}{2}i\right).$$

Wir wenden das Distributivgesetz bezüglich der beiden Verknüpfungen $\times$ und $\oplus$ an, benutzen zweimal die Formeln (A 13) und erhalten bei passender Zusammenfassung (formal geschrieben):

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}'_a \times \mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2 = {} & 2 \cdot \mathfrak{R}(0, 0) \oplus 2 \cdot \mathfrak{R}(0, i) \\ & \oplus 6 \cdot \mathfrak{R}(1, 0) \oplus 3 \cdot \{\mathfrak{R}(1, i) \oplus \mathfrak{R}(1, -i)\} \\ & \oplus \sum_{j_0=2}^{\infty} \oplus \left[8 \cdot \mathfrak{R}(j_0, 0) \oplus 4 \cdot \{\mathfrak{R}(j_0, i) \oplus \mathfrak{R}(j_0, -i)\}\right] \\ & \oplus \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{P}(0, \mu)\, d\mu,\end{aligned}$$

$$\mathfrak{H}'_b \times \mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2 = \int_0^{\infty} \oplus\, \mathfrak{P}(0, \mu)\, d\mu$$

mit

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}(0, \mu) = {} & 4 \cdot \mathfrak{R}(0, \mu) \oplus 2 \cdot \{\mathfrak{R}(1, \mu) \oplus \mathfrak{R}(1, -\mu)\} \\ & \oplus 2 \cdot \mathfrak{R}(0, \mu + i) \oplus \{\mathfrak{R}(1, \mu + i) \oplus \mathfrak{R}(1, -(\mu + i))\} \\ & \oplus 2 \cdot \mathfrak{R}(0, \mu - i) \oplus \{\mathfrak{R}(1, \mu - i) \oplus \mathfrak{R}(1, -(\mu - i))\}.\end{aligned}$$

In diesen Formeln bedeutet $4 \cdot \mathfrak{R}(j_0, \mu)$, daß vier isomorphe, durch $j_0$ und $\mu$ zu charakterisierende Darstellungsräume auftreten. Unter den Integralzeichen stehen wieder Räume von uneigentlichen Vektoren.

(Um ein System von Basisvektoren zu gewinnen, die simultane Eigenvektoren zu $G$, $F$, $\vec{L}^2$ sind, sucht man zweckmäßig derartige Vektoren zunächst in $\mathfrak{S}_1$, dann in

$$\mathfrak{S}_1 \times \mathfrak{S}_2 = 2 \cdot \mathfrak{R}(0, 2i) \oplus 2 \cdot \mathfrak{R}(0, i) \oplus \{\mathfrak{R}(1, 2i) \oplus \mathfrak{R}(1, -2i\}$$

auf und bildet jetzt erst das Produkt mit einem Funktionenraum $\mathfrak{R}(j_0, 0)$ oder $\mathfrak{R}(0, \mu)$ aus (15). Man beachte schließlich

$$\begin{aligned}
\mathfrak{R}(j_0, 0) \times \mathfrak{R}(0, i) &= \mathfrak{R}(j_0, 0) \\
\mathfrak{R}(j_0, 0) \times \mathfrak{R}(1, 2i) &= \mathfrak{r}_{j_0-1} \oplus \mathfrak{r}_{j_0} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+1} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+2} \oplus \dots \\
&\quad \oplus \mathfrak{r}_{j_0} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+1} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+2} \oplus \dots \\
&\quad \oplus \mathfrak{r}_{j_0+1} \oplus \mathfrak{r}_{j_0+2} \oplus \dots
\end{aligned}$$

usw.)

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. LUDWIG, bin ich für die Ermöglichung und ständige Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

## Literatur

[1] CUTKOSKY, R. E.: Phys. Rev. **96**, 1135 (1954). — [2] HARISH-CHANDRA: Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **189**, 372 (1947). — [3] SALPETER, E. E., and H. A. BETHE: Phys. Rev. **84**, 1232 (1951). — [4] WICK, G. C.: Phys. Rev. **96**, 1124 (1954).

Dipl.-Phys. G. GRAWERT, Berlin,
Institut für Theoretische Physik der Freien Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 451—464 (1955)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

# Einfluß von Temperatur und Druck auf Kristallfeld und Elektronenterme in EuZn-Nitrat

Von

K. H. Hellwege* und W. Schröck-Vietor**

Mit 3 Figuren im Text

*(Eingegangen am 29. September 1955)*

Die Verschiebung der Absorptionslinien von monoklinem EuZn-Nitrat in Abhängigkeit von Temperatur und allseitigem äußerem Druck wird gemessen und zur Berechnung der Matrixelemente des elektrostatischen Kristallfeldes benutzt. Sowohl die thermische Kontraktion des Kristallgitters wie die Kompression durch äußeren Druck erfolgen stark anisotrop. Eine von anderer Seite vermutete Differenz im Verhalten von Termschwerpunkten und Termkomponenten konnte nicht bestätigt werden.

## 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit [3] *** sind für das $Eu^{+++}$-Ion in Einkristallen des Doppelnitrates $Eu_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot xH_2O$ die Elektronenterme und die zugehörigen Werte der Kristallquantenzahl $\bar{\mu}$ spektroskopisch bestimmt worden. Hieran anschließend ergaben sich die Symmetrie und Stärke des auf die $4f$-Elektronen des Ions wirkenden elektrischen Kristallfeldes. Als Maß für die Feldstärke treten dabei die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie zwischen $4f$-Elektronen und Kristallfeld im System der Zustände $\psi_{J\,M}$ des freien Ions auf, und zwar bei Zimmertemperatur.

Im folgenden werden die Änderungen dieser Matrixelemente, d.h. die Änderungen des Kristallfeldes bei Variation der Temperatur und des allseitigen äußeren Druckes beschrieben. Bei den Versuchen wurde das Kristallgitter entweder durch Abkühlung bei konstantem Druck ($p =$ 1 Atm) oder durch Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur ($T = 82$ °K) komprimiert. Der Vergleich der so gemessenen Feldänderungen führt auf Fragen, die zuerst von Paetzold [5], [6] untersucht worden sind. Damals lagen noch keine Analysen von Kristallspektren vor, und die Paetzoldschen Messungen wurden an ziemlich willkürlich herausgegriffenen Substanzen durchgeführt, deren Spektren auch heute noch nicht analysiert sind. Wir haben daher dasselbe Problem am Europiumzinknitrat wieder aufgenommen, nachdem die Analyse des Spektrums durchgeführt war [3].

* Jetzt Darmstadt, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule.

** Jetzt Bonn, Institut für Röntgenforschung der Universität.

*** Die jetzt vorgelegten Untersuchungen werden aus äußeren Gründen verspätet publiziert.

## 2. Experimentelles

*a) Druckversuche.* Die Druckversuche wurden mit der von Paetzold [5] beschriebenen Anordnung durchgeführt, die es erlaubt, Drucke bis zu etwa 1000 Atm herzustellen und gleichzeitig den Kristall bis auf die Temperatur der flüssigen Luft abzukühlen und zu durchstrahlen.

Die Druckkammer mit dem Kristall wurde während der Aufnahme in ein großes Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft getaucht, die durch schwaches Abpumpen während der oft stundenlangen Belichtungszeit bis auf $\pm 0{,}2$ °K genau auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Lötstelle des Thermoelements wurde von außen in guten Wärmekontakt mit der Druckkammer gebracht. Da die Temperatur im Kristall möglichst konstant bleiben mußte, auch bei Wandern des Brennflecks der Bogenlampe, wurde auf eine gute Wärmefilterung besonderer Wert gelegt. Die dazu dienende Küvette mit Kupfersulfatlösung war so bemessen, daß bei der langwelligsten untersuchten Absorptionslinie des Eu—Zn-Nitrats bei etwa 5800 Å noch 87% der eingestrahlten Leistung, bei 7000 Å nur noch 30% und bei 8000 Å nur noch 6% hindurchgelassen wurden.

Da bei den Druckaufnahmen wegen des komplizierteren Strahlenganges nur relativ wenig Licht zur Verfügung stand, wurden die Aufnahmen in der ersten Ordnung des Gitters und auf 23/10 °DIN empfindlichem Film gemacht.

Anfänglich wurde die Verschiebung der Linien mit wachsendem Druck, die „Druckverschiebung", bei Zimmertemperatur gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß dort die Linienbreite erheblich größer als die ganze Verschiebung ist, so daß diese Aufnahmen nicht ausgewertet werden konnten. Bei den darauffolgenden Aufnahmen der Druckverschiebung bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Gesamtverschiebung der Linien bei einer Druckänderung um 900 Atm immer noch in der Größenordnung der Linienbreite. Auch war es erforderlich, eine Kontrolle über die Temperaturkonstanz des Kristalles während der Aufnahmezeit zu gewinnen, da eine unmittelbare Messung seiner Temperatur im Innern des Druckapparates nicht möglich war.

Daher mußte die folgende Aufnahme- und Auswertetechnik angewendet werden: Es wurden auf denselben Film bei einer Belichtungszeit von etwa 15 min pro Einzelaufnahme fünf Druckaufnahmen übereinander gemacht (Fig. 1), wobei am Anfang und am Ende immer der gleiche niedrige Druck gewählt wurde. Eine derartige Serie ist z. B. 25—930—800—930—25 Atm. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen wurde immer etwa 10 min gewartet, damit sich das durch die Druckänderung gestörte Wärmegleichgewicht des Kristalles mit dem Lichtkegel der Bogenlampe und der umgebenden Kühlflüssigkeit wieder einstellen konnte. Ebenso wurde die Bogenlampe schon 10 min vor der

ersten Aufnahme eingeschaltet, damit der Kristall sich ins Wärmegleichgewicht mit dem Lichtkegel setzen konnte. Lagen bei jedem Filmstück bei der ersten und der letzten Aufnahme, die ja mit gleichem Druck gemacht worden waren, die Absorptionslinien bei derselben Frequenz, so wurde angenommen, daß sich die Temperatur auch bei den dazwischen liegenden Aufnahmen nicht geändert hatte. Nur ein kleiner Bruchteil der Aufnahmen mußte wegen ungenügender Temperaturkonstanz auf

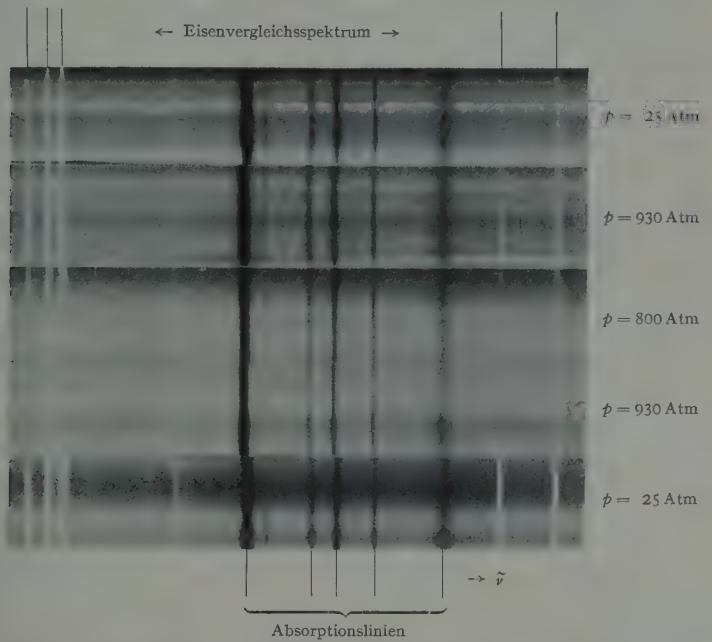



Fig. 1. Verschiebung der Absorptionslinien der blauen Gruppe $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ als Funktion des allseitigen äußeren Druckes. Photographisches Positiv

Grund dieses Kriteriums ausgeschieden werden. In Stufen von etwa 200 Atm wurden zu jedem Druck etwa 10 Aufnahmen angefertigt, und jede Aufnahme wurde 5mal ausgemessen. Damit ergab sich schließlich eine Meßgenauigkeit von $\pm 3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die *Verschiebung* jeder einzelnen Absorptionslinie *gegen ihre Lage bei 25 Atm.*

Aus der Verwendung von Film statt Platten ließen sich keine Nachteile bezüglich der Ausmeßgenauigkeit feststellen. Um etwaiges Rutschen oder Verziehen der Filmstücke während der Aufnahme feststellen zu können, wurde das Eisenvergleichsspektrum zur Hälfte vor, zur Hälfte nach den Absorptionsaufnahmen aufgebracht. In keinem Fall ließ sich eine Verschiebung beider Eisenspektren gegeneinander feststellen. Die mit diesem Verfahren erzielte Genauigkeit in der Bestimmung

der Linien*verschiebungen* ist besser als die bei der Messung der absoluten Lage der Linien relativ zu den Vergleichslinien erzielte, da im Meßmikroskop immer nur auf dieselbe Linie eingestellt wird.

*b) Temperaturänderung.* Alle Aufnahmen zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Spektren wurden in der zweiten Ordnung bei einer Dispersion von 0,95 Å/mm gemacht. Dabei diente als Kühlbad zwischen Zimmertemperatur und 154 °K Pentan, das durch Einblasen von flüssiger Luft in ein die Flüssigkeit durchsetzendes Glasrohr auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und von einem Rührwerk ständig gut durchmischt wurde. Temperaturen zwischen 84 und 58 °K lieferte ein Bad aus flüssiger Luft, die unter mehr oder weniger verringertem Druck siedete. Endlich wurden noch Temperaturen von 20 und 14 °K erreicht durch die Verwendung von flüssigem Wasserstoff als Kühlbad und Abpumpen bis zum Tripelpunkt. In die Dewar-Gefäße wurde jeweils ein Turmalinkristall eingebracht, der sich bei den tiefen Temperaturen piezoelektrisch auflud und feste geladene Schwebeteilchen aus der Flüssigkeit an sich zog.

Der Kristall wurde in der Kühlflüssigkeit von zwei Uhrfedern auf einem dünnen Messingblech, das mit einer Lochblende versehen war, gehalten. Die Temperaturmessung erfolgte gegen den Eispunkt mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement in Kompensationsschaltung, wobei die eine Lötstelle in guten Wärmekontakt mit dem Messingblech des Kristallhalters gebracht wurde. Bei der geringen Absorption des untersuchten Kristalles und seinem guten Wärmekontakt mit der umgebenden Kühlflüssigkeit und der Messinghalterung wird seine Temperatur nur wenig von der mit dem Thermoelement gemessenen Temperatur abgewichen sein. Die Temperatur wurde bis auf etwa $\pm 0{,}5$ °K konstant gehalten.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

*a) Temperaturverschiebung der Absorptionslinien.* Die Temperaturverschiebung wurde für alle drei Liniengruppen von Zimmertemperatur bis zur Temperatur des festen Wasserstoffs (14 °K) hinab gemessen. Alle Linien verschieben sich zunächst mit sinkender Temperatur nach kleineren Wellenzahlen, bei Temperaturen um 70 °K herum durchlaufen die Wellenzahlen einiger Linien ein Minimum und steigen bei noch tieferer Temperatur wieder an. Die Schwerpunkte der einzelnen Liniengruppen verschieben sich jedoch im ganzen untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Meßgenauigkeit monoton, mit Ausnahme vielleicht der tiefsten Temperaturen (der in der Fig. 2 bei Wasserstofftemperaturen eingezeichnete schwache Wiederanstieg nach links liegt an der Fehlergrenze). Die Schwerpunkte der drei Liniengruppen $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ verschieben sich angenähert, aber nicht ganz zueinander parallel, und zwar

verschiebt sich der Schwerpunkt der kurzwelligeren Gruppe jeweils etwas stärker als derjenige der langwelligeren.

*b) Druckverschiebung der Absorptionslinien.* Die Druckverschiebung wurde bei 82 °K in einem Druckbereich von 25 bis 930 Atm gemessen.

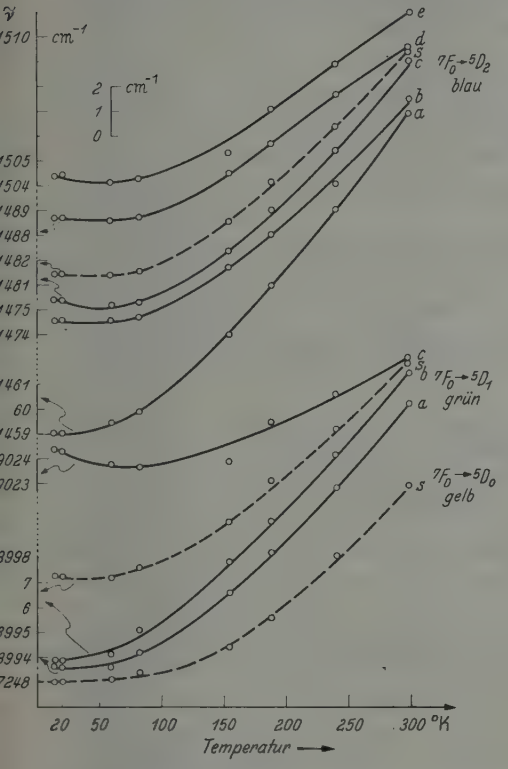



Fig. 2

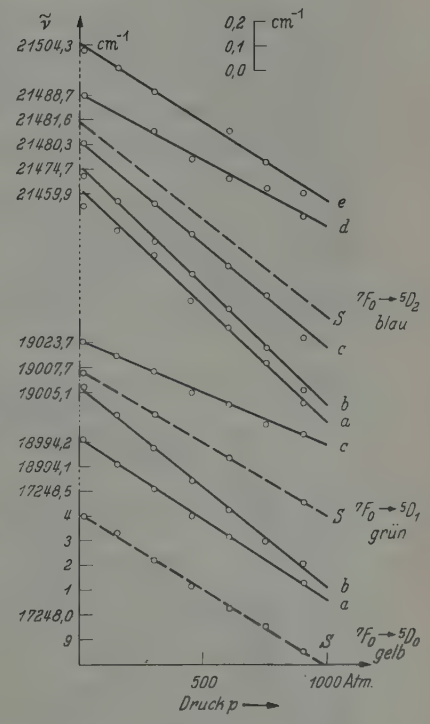



Fig. 3

Fig. 2. Temperaturverschiebung der Absorptionslinien und der Schwerpunkte der Übergänge $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$. Ordinate mehrfach unterbrochen

Fig. 3. Druckverschiebung der Absorptionslinien und der Schwerpunkte der Übergänge $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$. Ordinate mehrfach unterbrochen

Innerhalb der Meßgenauigkeit verschieben sich alle Linien linear, und zwar mit wachsendem Druck nach kleineren Wellenzahlen. Die Schwerpunkte verschieben sich auch hier nicht ganz parallel, sondern der Schwerpunkt der blauen Gruppe scheint sich um etwa 20% stärker zu verschieben als die Schwerpunkte der grünen und der gelben Linien (vgl. Fig. 3).

*c) Verhalten der Matrixelemente des Kristallfeldes.* Die in der Arbeit [3] berechneten Eigenwerte $W_i$ stellen den Energieunterschied

zwischen der betreffenden Linie und dem Schwerpunkt ihrer Liniengruppe dar, da alle Linien vom einfachen Grundterm $^7F_0$ ausgehen. Aus der Temperatur- und der Druckverschiebung der *Linien* lassen sich also ohne weiteres die Temperatur- und Druckabhängigkeit der *Eigenwerte* und damit der *Matrixelemente* des Kristallfeldes berechnen.

Die aus der grünen Gruppe so gewonnenen Matrixelemente

$$\left.\begin{aligned} (V)_{00} &= (V_{20})_{00} = W_0 \\ (V)_{11} &= (V_{20})_{11} = \tfrac{1}{2}(W_1 + W_{-1}) \\ \text{und} \quad |(V)_{1-1}| &= |(V_{22})_{1-1}| = \tfrac{1}{2}(W_1 - W_{-1}) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

des Terms $^5D_1$ und die aus der blauen Gruppe gewonnenen des Terms $^5D_2$, nämlich

$$\left.\begin{aligned} (V)_{11} &= (V_{20})_{11} + (V_{40})_{11} = \tfrac{1}{2}(W_1 + W_{-1}) \\ \text{und} \quad |(V)_{1-1}| &= |(V_{22})_{1-1} + (V_{42})_{1-1}| = \tfrac{1}{2}(W_1 - W_1) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

sind in ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. *Matrixelemente des Kristallfeldes in Eu-Zn-Nitrat bei verschiedenen Temperaturen und Drucken in $cm^{-1}$*

Die Werte der Matrixelemente für die verschiedenen Drucke sind aus den Geraden der Fig. 3 und nicht aus den einzelnen Meßpunkten gewonnen. Es ist $(V)_{00} = -2(V)_{11}$.

| Temperatur bzw. Druck | Grüne Gruppe ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) Matrixelemente von $^5D_1$ | | | | Blaue Gruppe ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) Matrixelemente von $^5D_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $(V)_{00}$ | $(V)_{11}$ | $\lvert(V)_{1-1}\rvert$ | Fehler | $(V)_{11}$ | $\lvert(V)_{1-1}\rvert$ | Fehler | |
| 1 Atm und 298 °K | 12,0 | −6,0 | 5,6 | ±0,2 | −3,6 | 3,2 | ±0,3 | $cm^{-1}$ |
| 240 °K | 13,3 | −6,65 | 5,75 | ±0,1 | −4,15 | 3,1 | ±0.2 | $cm^{-1}$ |
| 188 °K | 14,3 | −7,15 | 5,65 | ±0,1 | −4,15 | 2,95 | ±0,2 | $cm^{-1}$ |
| 154 °K | 15,0 | −7,5 | 5,60 | ±0,1 | −4,15 | 2,85 | ±0,1 | $cm^{-1}$ |
| 82 °K | 16,05 | −8,03 | 5,45 | ±0,1 | −4,18 | 2,80 | ±0,1 | $cm^{-1}$ |
| 59 °K | 16,54 | −8,27 | 5,26 | ±0,1 | −4,05 | 2,80 | ±0,1 | $cm^{-1}$ |
| 20 °K | 16,85 | −8,42 | 5,15 | ±0,1 | −4,05 | 2,85 | ±0.1 | $cm^{-1}$ |
| 82 °K und 25 Atm | 16,05 | −8,03 | 5,45 | ±0,03 | −4,08 | 2,80 | ±0,03 | $cm^{-1}$ |
| 300 Atm | 16,10 | −8,05 | 5,43 | ±0,03 | −4,10 | 2,80 | ±0,03 | $cm^{-1}$ |
| 600 Atm | 16,16 | −8,08 | 5,41 | ±0,03 | −4,13 | 2,80 | ±0,03 | $cm^{-1}$ |
| 900 Atm | 16,22 | −8,11 | 5,39 | ±0,03 | −4,16 | 2,80 | ±0,03 | $cm^{-1}$ |

Beim Abkühlen bzw. bei Druckerhöhung nimmt bei $^5D_1$ das Element $(V_{20})_{11} = (V)_{11}$, d.h. der um die $z$-Achse zylindersymmetrische Feldanteil betragsmäßig zu, während $|(V_{22})_{1-1}| = |(V)_{1-1}|$, d.h. das nichtzylindrische Feld abnimmt. Das entgegengesetzte Verhalten von $(V_{20})_{11}$

und $|(V_{22})_{1-1}|$ rührt daher, daß das Kristallgitter sich stark anisotrop verformt*. (Beweis s. Anhang 1.) Die Gesamtaufspaltung der grünen Gruppe ist nach (1) gleich $2|(V_{22})_{1-1}| = 2|(V)_{1-1}|$, nimmt also bei Abkühlen bzw. Druckerhöhung schwach ab, im Gegensatz etwa zum ebenfalls monoklinen Eu-Chlorid, wo sie schwach zunimmt, vgl. [2].

Die Matrixelemente der blauen Gruppe bleiben ziemlich konstant. Da der Verlauf der Feldanteile $(V_{20})$ und $(V_{22})$ aus dem Verlauf der Matrixelemente von $(V_{20})_{11}$ und $|(V_{22})_{1-1}|$ bereits von der grünen Gruppe her bekannt ist, bedeutet dieses nach (1) und (2), daß $(V_{40})_{11}$ mit fallender Temperatur (steigendem Druck) abnimmt, während $|(V_{42})_{1-1}|$ zunimmt**. Auch hierdurch wird die starke Anisotropie der Verformung des Kristallgitters bestätigt.

Vergleicht man an der grünen Gruppe, d.h. am Term $^5D_1$ das Verhältnis der Temperaturempfindlichkeit zur Druckempfindlichkeit bei den beiden Matrixelementen $(V_{20})_{00}$ und $|(V_{22})_{1-1}|$ miteinander, so ergibt sich dieses Verhältnis für $|(V_{22})_{1-1}|$ gerade doppelt so groß wie für $(V_{20})_{11}$, d.h. es ist

$$K \cdot \left.\frac{\frac{\partial}{\partial T}(V_{20})_{11}}{\frac{\partial}{\partial p}(V_{20})_{11}}\right|_{\substack{T=82\,^\circ\mathrm{K}\\ p=1\ \mathrm{Atm}}} = \left.\frac{\frac{\partial}{\partial T}|(V_{22})_{1-1}|}{\frac{\partial}{\partial p}|(V_{22})_{1-1}|}\right|_{\substack{T=82\,^\circ\mathrm{K}\\ p=1\ \mathrm{Atm}}} \qquad (3)$$

mit $K = 2$. Der (innerhalb der Meßgenauigkeit) exakte Wert 2 für $K$ ließ uns zunächst vermuten, daß er allgemein aus theoretischen Überlegungen folgen müßte. In Anhang 2 wird jedoch gezeigt, daß die Theorie bei monoklinen Kristallen keinen bestimmten Wert für $K$ verlangt, sondern daß dieser ganz von dem speziellen Kristallgitter abhängt (s. Anhang 2). Daß $K$ bei der hier untersuchten Substanz gerade den Wert einer kleinen ganzen Zahl hat, ist also wohl als Zufall zu bezeichnen. Leider läßt sich nicht prüfen, ob sich derselbe Zahlenwert $K = 2$ auch in der blauen Gruppe ergibt, da hier die in Gl. (3) vorkommenden Differentialquotienten für eine genügend genaue Messung zu klein sisd.

### 4. Zusammenhang zwischen Temperatur- und Druckverschiebung

Über den Zusammenhang zwischen Temperatur- und Druckverschiebung einer Termkomponente hat Paetzold [6] die folgende Vermutung ausgesprochen:

1. Der Abstand einer Termkomponente vom Termschwerpunkt soll nur von den mittleren Lagen der Gitterbausteine abhängen, nicht

* Anisotropie der temperaturbedingten Kontraktion wurde auch am Eu-Chlorid und, weniger stark ausgeprägt, am Eu-Bromat beobachtet (Hellwege u. Kahle [1], [2]).

** Vgl. die Diskussion in [1], S. 78, Fußnote 1.

dagegen von der Amplitude der um diese Lagen erfolgenden Temperaturschwingungen. Es soll also gleichgültig sein, ob etwa eine Volumkontraktion isobar durch Abkühlen, d.h. Amplitudenverkleinerung, oder isotherm durch äußeren Druck, d.h. Kompression erfolgt. Dies sollte für beliebige Kristalle gelten, da es aus Messungen an einem triklinen Kristall abgeleitet wurde.

Hier muß gleich bemerkt werden, daß nur in kubischen Kristallen ein und dieselbe Änderung in der Lage der Gitterbausteine sowohl durch eine Temperatur- wie durch eine Druckänderung erzielt werden kann, da nur hier das Ellipsoid der thermischen Kontraktion und das der Kompressibilität Kugeln sind und deshalb in einem skalaren Zusammenhang zueinander stehen. Im folgenden werden aber trotzdem unsere Meßergebnisse mit der Paetzoldschen Hypothese verglichen, um zu prüfen, ob die seinerzeit der Hypothese zugrunde gelegten experimentellen Gesetzmäßigkeiten auch an unserem Kristall beobachtet werden.

Die folgende, auf Paetzold zurückgehende Überlegung kann also von vornherein nur in kubischen Kristallen gelten. Da hier die mittlere Lage der Bausteine eindeutig durch das Volum $V$ der Elementarzelle gegeben ist, soll also für den energetischen Abstand $W_i(p, T)$ der $i$-ten Termkomponente vom Termschwerpunkt folgendes gelten:

$$\left.\begin{aligned} W_i &= W_i(V) \\ dW_i &= \frac{dW_i}{dV} \cdot dV \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

mit

$$dV = \frac{\partial V}{\partial p}\, dp + \frac{\partial V}{\partial T}\, dT = dV_p + dV_T. \tag{5}$$

Bei den *isobaren Temperaturänderungen* ist

$$p = p_0 = 1\ \text{Atm}, \qquad dp = 0, \qquad 14 \leq T \leq 300\ ^\circ\text{K}, \tag{6}$$

d.h.

$$dV = dV_T = \frac{\partial V}{\partial T}\, dT = 3\alpha(p_0, T) \cdot V(p_0, T) \cdot dT \tag{7}$$

$$dW_{i,T} = \left.\frac{dW_i}{dV}\right|_{V(p_0, T)} \cdot dV_T \tag{8}$$

($\alpha$ = linearer Ausdehnungskoeffizient).

Bei den *isothermen Druckänderungen* ist

$$T = T_0 = 82\ ^\circ\text{K}, \qquad dT = 0, \qquad 1 \leq p \leq 1000\ \text{Atm}, \tag{9}$$

d.h.

$$dV = dV_p = \frac{\partial V}{\partial p}\, dp = -\varkappa(T_0, p) \cdot V(T_0, p) \cdot dp \tag{10}$$

$$dW_{i,p} = \left.\frac{dW_i}{dV}\right|_{V(p,T_0)} \cdot dV_p \tag{11}$$

($\varkappa$ = Volumkompressibilität).

Mit diesen Beziehungen käßt sich die Temperaturverschiebung direkt auf die Druckverschiebung zurückführen:

$$\frac{dW_{i,T}}{dV_T} = \frac{dW_{i,p}}{dV_p} \cdot \frac{\left.\frac{dW_i}{dV}\right|_{V(p_0,T)}}{\left.\frac{dW_i}{dV}\right|_{V(p,T_0)}}, \tag{12}$$

wobei der letzte Quotient im folgenden den Wert 1 hat, da wir die Druck- wie die Temperaturabhängigkeit nur am Punkt $p = p_0$, $T = T_0$ benutzen werden. Es ist also

$$\left.\frac{dW_{i,T}}{dT}\right|_{p_0,T_0} = -\frac{3\alpha(p_0,T_0)}{\varkappa(p_0,T_0)} \cdot \left.\frac{dW_{i,p}}{dp}\right|_{p_0,T_0}. \tag{13}$$

Ferner ergibt sich der Quotient

$$\left.\frac{dW_{i,T}/dT}{dW_{i,p}/dp}\right|_{p_0,T_0} = -\frac{3\alpha(p_0\,T_0)}{\varkappa(p_0\,T_0)} \tag{14}$$

als unabhängig von $i$. Das heißt, das Verhältnis von relativer Temperaturverschiebung zu relativer Druckverschiebung müßte für alle Termkomponenten gleich sein, und zwar auch beim Vergleich der Komponenten verschiedener Terme, was sich experimentell leicht prüfen läßt.

Nach den in den Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Messungen ist bei uns diese Konstanz *nicht* erfüllt (s. Tabelle 2, letzte Spalte), im Gegensatz zu den ebenfalls an einem nichtkubischen Kristall gewonnenen Ergebnissen von Paetzold.

2. Im Gegensatz zu den Komponentenabständen $W_i$ soll die Lage $W_S$ des Schwerpunktes selbst nicht nur von der Gitterkonstanten $g$, sondern auch von der mittleren Schwingungsamplitude $A$ abhängen. Es soll also eine Druckänderung $dp$ wie bei den Komponentenabständen nur über die Volumänderung $dV_p$, eine Temperaturänderung jedoch außer über $dV_T$ („kompressionsbedingter Anteil") zusätzlich noch über einen besonderen „schwingungsbedingten Anteil" wirksam werden. Es wird also gesetzt die Schwerpunktsenergie gleich

$$W_S = W_S\,(V, A), \qquad A = \text{Schwingungsamplitude}, \tag{15}$$

die Druckverschiebung gleich

$$dW_{S,p} = \frac{\partial W_S}{\partial V}\,dV_p = -\frac{\partial W_S}{\partial V} \cdot \varkappa(p, T_0) \cdot V(p, T_0)\,dp, \tag{16}$$

und die Temperaturverschiebung gleich

$$\left.\begin{aligned} dW_{S,T} &= \frac{\partial W_s}{\partial V} \cdot dV_T + \frac{\partial W_s}{\partial A}\, dA \\ &= \frac{\partial W_s}{\partial V} \cdot 3\alpha(p_0, T)\, V(p_0, T)\, dT + \frac{\partial W_s}{\partial A}\, dA \\ &= dW_{S,T}^{\text{kompr.}} + dW_{S,T}^{\text{Osz.}}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Dabei läßt sich der für sich allein nicht meßbare „kompressionsbedingte Anteil" aus der Druckverschiebung berechnen. Es ist ja nach den obigen Beziehungen bei $p = p_0$, $T = T_0$

$$\frac{dW_{S,T}^{\text{kompr.}}}{dW_{i,T}} = \frac{dW_{s,p}}{dW_{i,p}} = \frac{\partial W_s/\partial V}{dW_i/dV} \tag{18}$$

und hieraus folgt

$$dW_{S,T}^{\text{kompr.}} = \frac{dW_{i,T}}{dW_{i,p}} \cdot dW_{S,p} \tag{19}$$

unabhängig von $i$. Der „schwingungsbedingte Anteil" ergibt sich dann als Differenz

$$dW_{S,T} - dW_{S,T}^{\text{kompr.}} = dW_{S,T}^{\text{Osz.}} \tag{20}$$

ebenfalls unabhängig von $i$.

Die experimentelle Prüfung der beiden letzten Beziehungen erfolgt über die Differentialquotienten:

$$\frac{dW_{S,T}^{\text{kompr.}}}{dT} = \frac{dW_{i,T}/dT}{dW_{i,p}/dp} \cdot \frac{dW_{S,p}}{dp} \tag{21}$$

$$\frac{dW_{S,T}^{\text{Osz.}}}{dT} = \frac{dW_{S,T}}{dT} - \frac{dW_{S,T}^{\text{kompr.}}}{dT}, \tag{22}$$

alles am Punkt $T = T_0$, $p = p_0$.

Dabei ist festzuhalten, daß die relativen Schwerpunktsverschiebungen $\frac{dW_{s,T}}{dT}$ und $\frac{dW_{s,p}}{dp}$ der *Term*schwerpunkte selbst nicht experimentell bekannt sind, sondern nur ihre Differenzen gegen die entsprechenden Werte des Grundterms ${}^7F_0$, d.h. die Verschiebungen der *Liniengruppen*schwerpunkte. Da es uns aber nicht auf die Absolutwerte sondern nur auf die Prüfung der Unabhängigkeit von der einzelnen Komponente $i$ ankommt, benutzen wir nur die Tatsache, daß $dW_s/dp$ unabhängig von $i$ ist. Das erste Glied auf der rechten Seite von Gl. (21) hängt aber nach Tabelle 2 von $i$ ab. Demnach gilt dasselbe auch für das zu berechnende hypothetische „kompressionsbedingte" Glied $dW_{S,T}^{\text{kompr.}}/dT$. Als Kenngröße des Term*schwerpunkts* müßte sich aber ein von $i$ unabhängiger Wert ergeben.

Demnach ist das von Paetzold [6] vermutete unterschiedliche Verhalten von Termkomponenten und Termschwerpunkt *nicht* in Überein-

stimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen. Die von PAETZOLD [6] angegebene gute Übereinstimmung muß auf die Unvollständigkeit seiner experimentellen Daten und die Verwendung einer zentralsymmetrischen Theorie für nichtkubische Kristalle zurückgeführt werden.

Tabelle 2. *Vergleich von Druck- und Temperaturverschiebung einzelner Elektronenterme*

Die Termwerte $W_i$ sind aus den Fig. 2 und 3 entnommen, die Differentialquotienten graphisch aus den $W_i$ bestimmt.

| Termkomponente $i$ | Termwert $W_i/hc$ bei $T=82\,°K$, $p=1$ Atm | $\frac{1}{hc}\left(\frac{\partial W_i}{\partial T}\right)_{\substack{T=82\,°K\\p=1\,Atm}}$ | $\frac{1}{hc}\left(\frac{\partial W_i}{\partial p}\right)_{\substack{T=82\,°K\\p=1\,Atm}}$ | $\frac{\partial W_i}{\partial T}\Big/\frac{\partial W_i}{\partial p}$ |
|---|---|---|---|---|
| $^7F_0\rightarrow{}^5D_1$ | | | | |
| a | $-13{,}47\,cm^{-1}$ | $+0{,}45\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $-0{,}4\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-112$ Atm grad$^{-1}$ |
| b | $-2{,}57\,cm^{-1}$ | $+1{,}25\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $-1{,}9\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-66$ Atm grad$^{-1}$ |
| c | $+16{,}04\,cm^{-1}$ | $-1{,}40\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $+1{,}9\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-73{,}5$ Atm grad$^{-1}$ |
| $^7F_0\rightarrow{}^5D_2$ | | | | |
| a | $-21{,}68\,cm^{-1}$ | $+1{,}4\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $-1{,}6\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-87{,}5$ Atm grad$^{-1}$ |
| b | $-6{,}88\,cm^{-1}$ | $-0{,}15\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $-0{,}9\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $+16{,}5$ Atm grad$^{-1}$ |
| c | $-1{,}22\,cm^{-1}$ | $-0{,}15\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $-0{,}8\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $+19$ Atm grad$^{-1}$ |
| d | $+7{,}12\,cm^{-1}$ | $-0{,}25\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $+1{,}4\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-17$ Atm grad$^{-1}$ |
| e | $+22{,}72\,cm^{-1}$ | $-0{,}45\cdot10^{-2}\,cm^{-1}\,grad^{-1}$ | $+1{,}5\cdot10^{-4}\,cm^{-1}\,Atm^{-1}$ | $-30$ Atm grad$^{-1}$ |

Zur allgemeineren Frage des Nachweises eines „schwingungsabhängigen Feldanteils" in Kristallen sei zum Schluß noch folgendes bemerkt:

Die Lebensdauern der Elektronenterme in Kristallen mit Ionen der Seltenen Erden sind groß gegenüber der Schwingungsdauer der Gitterschwingungen. Demnach messen die Energien $W_i$ der Komponenten und $W_s$ der Schwerpunkte jeweils das über die Schwingungen gemittelte Kristallfeld, und zwar wirken auf die einzelnen Komponenten die verschiedenen Multipolfelder des Gitters. Ein prinzipiell anderes Verhalten der Schwerpunkte als der Komponenten wäre hiernach wohl schwer verständlich.

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß das wirkende mittlere elektrische Kristallfeld keineswegs mit demjenigen identisch sein muß, das sich bei Fixierung der Ionen in ihren mittleren Lagen ergeben würde. Im Gegenteil sind unsere Messungen auch mit einem Feld verträglich, das zusätzlich noch einen vom Quadrat der Schwingungsamplituden bestimmten Anteil enthält*.

Zum Schluß danken wir Herrn Professor R.W. POHL für die Bereitstellung von flüssigem Wasserstoff, Herrn Dr. H. KRÖMER für Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung.

* Wir danken Herrn Dr. KRÖMER für den Hinweis auf seine Rechnungen [4]; man vgl. auch [7].

## Anhang

*1. Anisotropie der Verformung des Eu—Zn-Nitrats bei Druck- und Temperaturänderung.* Ein beliebiger Teil $(V_{lm})$ der elektrischen Wechselwirkungsenergie $V = \sum_{l,m} (V_{lm})$ hat die Gestalt

$$(V_{lm}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_k q_k r_k^l Y_{lm}(\vartheta_k, \varphi_k) \sum_i Q_i \frac{1}{R_i^{l+1}} Y_{lm}^*(\Theta_i \Phi_i), \qquad (23)$$

wobei $r_k, \vartheta_k, \varphi_k$ die Koordinaten der $4f$-Elektronen und
$R_i, \Theta_i, \Phi_i$ die Koordinaten der Ionen des Kristallgitters

sind. Eine ähnliche (isotrope) Kontraktion des Kristallgitters bedeutet, daß alle $R_i$ sich mit demselben Faktor $a<1$ multiplizieren, dagegen alle $\Theta_i$, $\Phi_i$ dieselben bleiben wie vor der Verformung. Ebenso ändert sich auch nichts an den $r_k, \vartheta_k, \varphi_k$. Es gilt also nach der Kontraktion

$$(V_{lm})' = a^{-(l+1)} (V_{lm}) \qquad (24)$$

und für beliebige aus $(V_{lm})$ gebildete Matrixelemente

$$(V_{lm})'_{st} = a^{-(l+1)} (V_{lm})_{st}. \qquad (25)$$

Bei einer ähnlichen Kontraktion müßte sich also jedes Matrixelement mit einem Faktor $a^{-l-1} > 1$ multiplizieren, wobei dieser Faktor für alle Elemente mit demselben $l$ derselbe ist. Das ist aber bei den oben mitgeteilten Experimenten keineswegs der Fall.

Bei dieser Rechnung ist vorausgesetzt, daß das von den $4f$-Elektronen gemessene, über die Gitterschwingungen gemittelte Kristallfeld dargestellt werden kann durch ein Feld, das von den an den Orten $R_i, \Theta_i, \Phi_i$ fixiert gedachten Ionen erzeugt wird. Zu der Frage der Berechtigung eines solchen Ansatzes, speziell zu der Frage, ob der genannte Ort mit dem mittleren Ort der Ionen übereinstimmt, vgl. Krömer [4] sowie Paetzold und Krömer [7].

*2. Berechnung der Größe K in Gl. (3).* Zur expliziten Darstellung der Gl. (3) zerlegen wir zunächst das Matrixelement $(V_{lm})_{st}$ in einen Strukturfaktor $S_{lm}$ und einen Elektronenfaktor $(E_{lm})_{st}$:

$$\left.\begin{aligned}(V_{lm})_{st} &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_i \frac{Q_i}{R_i^{l+1}} Y_{lm}^*(\Theta_i, \Phi_i) \left(\sum_k q_k r_k^l Y_{lm}(\vartheta_k, \varphi_k)\right)_{st} \\ &= S_{lm} \cdot (E_{lm})_{st}.\end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

Der Elektronenfaktor bleibt bei Änderungen des Kristallgitters ungeändert, kürzt sich daher aus Gl. (3) heraus. Es bleibt noch der Struktur-

faktor $S_{lm}$ zu untersuchen, und zwar speziell

$$S_{20} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_i \frac{Q_i}{R_i^3} (3\cos^2\Theta_i - 1) \tag{27}$$

und

$$S_{22} = \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_i \frac{Q_i}{R_i^3} \sin^2\Theta_i e^{-2i\Phi_i}. \tag{28}$$

Seine Druck- und Temperaturabhängigkeit werden gegeben durch

$$\frac{dS_{lm}}{dn} = \sum_i \left\{ \frac{\partial S_{lm}}{\partial R_i} \cdot \frac{dR_i}{dn} + \frac{\partial S_{lm}}{\partial \Theta_i} \cdot \frac{d\Theta_i}{dn} + \frac{\partial S_{lm}}{\partial \Phi_i} \cdot \frac{d\Phi_i}{dn} \right\}, \tag{29}$$

wobei $n$ die Temperatur $T$ oder den Druck $p$ bedeuten kann. Damit geht die Gl. (3) über in

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_i \frac{Q_i}{R_i^3} \left\{ \left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta_i - \frac{1}{2}\right) \frac{-3}{R_i} \frac{dR_i}{dT} - 3\cos\Theta_i \sin\Theta_i \frac{d\Theta_i}{dT} \right\} \\
&\sum_i \frac{Q_i}{R_i^3} \left\{ \left(\frac{3}{2}\cos^2\Theta_i - \frac{1}{2}\right) \frac{-3}{R_i} \frac{dR_i}{dp} - 3\cos\Theta_i \sin\Theta_i \frac{d\Theta_i}{dp} \right\} \\
&\sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{R_i^3 R_j^3} \sin^2\Theta_i \sin^2\Theta_j \left\{ \cos 2(\Phi_i - \Phi_j) \left[ \frac{-3\,dR_j}{R_j\,dT} + 2\operatorname{ctg}\Theta_j \frac{d\Theta_j}{dT} \right] + 4\sin 2(\Phi_i - \Phi_j) \frac{d\Phi_j}{dT} \right\} \\
&\sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{R_i^3 R_j^3} \sin^2\Theta_i \sin^2\Theta_j \left\{ \cos 2(\Phi_i - \Phi_j) \left[ \frac{-3\,dR_j}{R_j\,dp} + 2\operatorname{ctg}\Theta_j \frac{d\Theta_j}{dp} \right] + 4\sin 2(\Phi_i - \Phi_j) \frac{d\Phi_j}{dp} \right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

In der Symmetrieklasse $C_s$ (eine Spiegelebene, die wir in den Äquator unseres Polarkoordinatensystems legen) gehört zu jedem Punkt mit den Koordinaten $R_i, \Theta_i, \Phi_i$ ein zweiter durch die Spiegelebene bedingter Punkt $R_i, \pi - \Theta_i, \Phi_i$. Gehen wir damit in Gl. (30) ein, so erhalten die über $i$ zu erstreckenden Summen den Faktor 2, die Summen über $i$ und $j$ den Faktor 4, wobei $i$ und $j$ dann nur noch über alle Punkte mit $0 \leq \Theta \leq \pi/2$, d.h. über alle Punkte auf einer Seite der Spiegelebene zu erstrecken sind. Die Gl. (30) vereinfacht sich also durch Berücksichtigung der Punktsymmetrie der Teilchen nur insofern, als die Summen nur noch über den Halbraum zu erstrecken sind. In diesem Halbraum ist jede der Punktlagen beliebig, also durch keine Symmetriebedingung mehr spezialisiert. Demzufolge kann auch jede der noch vorkommenden Summen einen beliebigen Wert annehmen, je nach der gerade realisierten Anordnung der Ionen im Gitter. Der spezielle Wert $K = 2$ in Gl. (3) folgt demnach nicht zwangsläufig aus der monoklinen Symmetrie.

Bei *kubischer* Symmetrie dagegen wird der Kristall sowohl durch Druck- als auch durch Temperaturänderung ähnlich verformt, d.h. es gilt $d\Theta_i = d\Phi_i = 0$, $dR_i/dT = C_1$ und $dR_i/dp = C_2$ unabhängig von $i$.

Setzen wir diese Werte in (30) ein, so ergibt sich $K = 1$. Die Abweichung des experimentell zu $K = 2$ bestimmten Faktors $K$ von 1 ist also wieder ein Zeichen für die stark anisotrope Verformung des untersuchten Eu—Zn-Nitrat-Kristalls bei Druck- oder Temperaturänderung.

Für die Voraussetzungen der hier wiedergegebenen Überlegung gilt ebenfalls das am Ende von Anhang 1 Gesagte.

## Literatur

[1] Hellwege, K.-H., u. H. G. Kahle: Z. Physik **129**, 62 (1951). — [2] Hellwege, K.-H., u. H. G. Kahle: Z. Physik **129**, 85 (1951). — [3] Hellwege, K.-H., u. W. Schröck-Vietor: Z. Physik **138**, 449 (1954). — [4] Krömer, H.: Z. Physik **134**, 435 (1952). — [5] Paetzold, H. K.: Ann. Phys. (5) **37**, 470 (1940). — [6] Paetzold, H. K.: Z. Physik **129**, 123 (1951). — [7] Paetzold, H. K., u. H. Krömer: Naturwiss. **40**, 163 (1953).

Professor Dr. K. H. Hellwege, Darmstadt,
Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 465—471 (1955)

Aus der School of Physics, University of Sydney, Australien

# Koppelungsarten in STRIPPING-Winkelkorrelationen

Von

O. HITTMAIR

*(Eingegangen am 18. September 1955)*

Es werden $(dp, \gamma)$- und verwandte Reaktionen behandelt, in denen das ausgehende Teilchen keinen Anteil an einer Zwischenkernbildung hatte, sondern direkt aus der Deuteronaufspaltung hervorging. Der $\gamma$-Strahl, der gegebenenfalls dem Einfang des anderen Deuteronbestandteils durch den Anfangskern folgt, gibt Anlaß zu einer Winkelkorrelation dreier Richtungen. Diese Winkelkorrelation ist vom angularen Teil der reduzierten Breite der STRIPPING-Reaktion direkt abhängig. Dieser wird für $LS$-, $jj$- und Zwischenkoppelung im Schalenmodell des betreffenden Kerns berechnet und in die Korrelationsfunktion eingeführt. Als Beispiel wird die $Li^7(p\,d)$ $Li^{6*}(\gamma)$ Li-Reaktion behandelt.

## 1. Einleitung

Der $\gamma$-Strahl, der vom erregten Endkern einer STRIPPING-Reaktion emittiert wird, kann wertvolle Auskunft über den Spin dieses Kerns geben. Außerdem hängt seine Winkelverteilung von der Koppelungsart im Schalenmodell des Anfangs- und Endkerns der STRIPPING-Reaktion ab und kann so zu Voraussagen über die Niveauschemas dieser Kerne führen.

In einer STRIPPING-Reaktion wird ein einfallendes Deuteron am Anfangskern aufgespalten, ein Teilchen wird vom Anfangskern eingefangen, während der andere Deuteronbestandteil seinen Weg vom Kern mehr oder weniger unbeeinflußt fortsetzt. Der $\gamma$-Strahl, der gegebenenfalls dem Einfang des einen Teilchens folgt, gibt Anlaß zu einer Winkelkorrelation zwischen den drei Richtungen: einfallendes Deuteron, ausgehendes Teilchen, ausgehender $\gamma$-Strahl. BIEDENHARN und Mitarbeiter [2] untersuchten diese Korrelationen unter Zugrundelegung der BUTLER-Theorie [4] der STRIPPING-Reaktionen, ohne jedoch auf den Parameter einzugehen, der durch die Koppelungsart des eingefangenen Teilchens gegeben ist. Dieser soll hier im Rahmen der Winkelkorrelationen untersucht werden. Er ist aber auch maßgebend für die Energieniveaus der betreffenden Kerne.

Die BUTLER-Theorie, die gute Ergebnisse für die STRIPPING-Winkelverteilungen liefert, vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen Anfangskern und ausgehendem Teilchen. Die Gewichte für verschiedene Bahndrehimpulse des eingefangenen Teilchens werden bestimmt mit Ausnahme eines Kernparameters, der als reduzierte Breite interpretiert werden kann.

In der Korrelationsfunktion bestimmt der angulare Teil dieser reduzierten Breite die relativen Gewichte der zwei Kanalspins, der

Vektorsummen von Spin des eingefangenen Teilchens und Anfangskernspin, für jedes $l$. Wenn nur ein einziges $l$ in der Reaktion vorkommt, nimmt die Korrelationsfunktion eine sehr einfache Form an, da alle Faktoren, die ausschließlich $l$-abhängig sind, als Proportionalitätsfaktoren weggekürzt werden. Die reduzierte Breite muß jedoch beibehalten werden, da sie die relativen Kanalgewichte für den betreffenden $l$-Wert bestimmt. Diese können mit Hilfe des Schalenmodells bei Annahme einer bestimmten Koppelungsart für den STRIPPING-Anfangs- und Endkern berechnet werden.

Für leichte Kerne ergibt weder $LS$- noch $jj$-Koppelung allein die beobachteten Energieniveaus, die jedoch im allgemeinen die Theorie der Zwischenkoppelung bestätigen [*10*]. Diese hat dann auch die relativen Kanalgewichte in der Korrelationsfunktion mit demselben Zwischenkoppelungsparameter zu ergeben.

CHRISTY [*5*] untersuchte eine Reihe von Winkelverteilungen leichter Teilchen unter Zugrundelegung extremer $LS$- oder $jj$-Koppelung ohne eine entscheidende Bestätigung für eines der Verfahren zu finden. In den Fällen extremer Koppelung ist die explizite Konstruktion von Schalenmodell-Wellenfunktionen nicht nötig, und der angulare Teil der reduzierten Breite kann unmittelbar in RACAH-Koeffizienten ausgedrückt werden. Im Falle der Zwischenkoppelung jedoch müssen diese Wellenfunktionen, deren Gestalt von der Zentral- und Spin-Bahnwechselwirkung im Kern abhängt, gesucht werden, um die Vektorkoppelung des extremen Falls abzuändern.

AUERBACH und FRENCH [*1*] behandelten verschiedene STRIPPING-Wirkungsquerschnitte unter Anwendung der Zwischenkoppelung. Um den im wesentlichen unbekannten Teil der reduzierten Breite zu eliminieren, verglichen sie das Verhältnis zweier Wirkungsquerschnitte desselben Kerns, aber verschiedener Niveaus, mit dem Experiment, indem sie das Verhältnis der radialen Teile gleich Eins setzten. Diese Annahme ist jedoch nicht nötig, wenn es sich um eine STRIPPING-Winkelkorrelation handelt, da der radiale Teil der reduzierten Breite als gemeinsamer Faktor weggekürzt werden kann. Nur der angulare Teil bestimmt die relativen Kanalgewichte. Die STRIPPING-Winkelkorrelation ist daher für einen bestimmten $l$-Wert durch die Koppelungsart vollständig bestimmt und sollte ein nützliches Werkzeug für Schalenmodellvoraussagen darstellen.

## 2. BUTLER-Theorie und Koppelungsarten

Der STRIPPING-Wirkungsquerschnitt einer $(d\,p)$-Reaktion ist gegeben durch [*8*]

$$\sigma(\vec{k}_p) = \frac{m\, m_d\, k_p}{(2\pi)^2\, \hbar^4\, k_d} \sum_f \left| \int d\vec{r}_p\, d\vec{r}_n\, d\xi\, e^{-i\vec{k}_p \vec{r}_p}\, \psi_f^*\, (V_{np} + V_{0p})\, \Psi \right|^2, \qquad (1)$$

wo die Indizes $n, p, d$ sich auf das Neutron, das Proton und das Deuteron beziehen. $\xi$ stellt die Koordinaten der Nukleonen des Anfangskerns dar. $\psi_f$ ist die Wellenfunktion des Endkerns im Zustand $f$. $\Psi$ ist die stationäre Wellenfunktion aller am Prozeß beteiligten Partikel. $V_{np}$ und $V_{0p}$ bezeichnen die Wechselwirkungen von Proton und Neutron und Proton und Anfangskern. Mit Ausnahme einer Massenkorrektur, die für unsere Überlegungen keine Rolle spielt, ist (1) exakt, wenn die Spinfaktoren gesondert betrachtet werden.

Die Annahmen, die BUTLERs Berechnung des Wirkungsquerschnitts zugrunde liegen, sind: Vernachlässigung der Wechselwirkung $V_{0p}$ und der COULOMB-Kräfte, Vernachlässigung von $V_{np}$ innerhalb der Reichweite $r_0$ der Kernkräfte des Anfangskerns, während außerhalb dieses Bereichs das Deuteron und seine Bestandteile nach der Spaltung freie Teilchen darstellen. Unter diesen Annahmen wird das Matrixelement in (1) zu

$$I = \int d\vec{r}_p \, d\xi \int\limits_{r_n \geq r_0} d\vec{r}_n \, e^{-i\vec{k}_p \vec{r}_p} \psi_f^* \, V_{np} \, \Psi_0, \tag{2}$$

wo

$$\Psi_0 = \psi_0 \psi_d \quad \text{mit} \quad \psi_d = w\left(|\vec{r}_p - \vec{r}_n|\right) e^{i\vec{k}_d \frac{\vec{r}_p + \vec{r}_n}{2}} .$$

$\psi_0$ ist die Wellenfunktion des unerregten Anfangskerns.

Mit $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_n$ kann dies umgewandelt werden in

$$I = \frac{\hbar^2 \sqrt{\pi}}{m} \sum_l i^l (2l+1)^{\frac{1}{2}} r_0^2 \left[ j_l\left(|\vec{k}_d - \vec{k}_p| \, r_n\right) \frac{\partial h_l^{(1)}(k_n r_n)}{\partial r_n} \frac{1}{h_l^{(1)}} - \frac{\partial j_l}{\partial r_n} \right]_{r_n = r_0} \times \\ \times \int d\vec{r} \, w(r) \, e^{i\vec{r}(\vec{k}_d/2 - \vec{k}_p)} \int d\xi \, \psi_{fl}^*(r_0, \xi) \, \psi_0(\xi) . \tag{3}$$

Die $z$-Achse wurde in Richtung der Impulsübertragung $\vec{k}_d - \vec{k}_p$ gelegt.

Mit der HULTHEN-Funktion für $w(r)$ ist die einzige noch unbestimmte Größe das Integral über $\xi$. Sein Quadrat ist abgesehen von einem Faktor $\hbar^2 r_0 / 2m$ die reduzierte Breite für den Neutroneneinfang. Das Integral ist gleich $R_l(r_0)$, der im wesentlichen unbekannten radialen Wellenfunktion des eingefangenen Neutrons in $r_0$. Wir schreiben daher

$$\sigma\left(\vec{k}_p\right) = F_l^2 R_l^2(r_0) \tag{4}$$

wo $F_l$ durch (1) und (3) definiert ist, und die Annahme gemacht wurde, daß nur ein $l$-Wert an der Reaktion teilnimmt und zu einem wohlbestimmten Endzustand führt.

Bei Berücksichtigung der Spins und isotopen Spins wird (4) zu

$$\left.\begin{aligned}\sigma\left(\vec{k}_p\right) = {} & \frac{1}{3(2J_0+1)} \sum_{\substack{s\, m_s M \\ \mu_d \mu_n}} \left(T_0 \tfrac{1}{2} M_{T_0} - \tfrac{1}{2}\, T M_T\right)^2 (s_p s_n \mu_d - \mu_n \mu_n | s_d \mu_d)^2 \times \\ & \times (s_n J_0 \mu_n m_s - \mu_n | s\, m_s)^2 (s\, l\, m_s 0 | J\, M)^2 F_l^2 \gamma_{ls}^2 \\ = {} & \frac{2J+1}{2(2J_0+1)(2l+1)} \left(T_0 \tfrac{1}{2} M_{T_0} - \tfrac{1}{2} \,|\, T M_T\right)^2 F_l^2 \gamma_l^2\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

mit

$$\gamma_l = \sum \gamma_{ls}^2 = R_l^2(r_0) \sum_s \beta_s^2,$$

wo $\sum_s \beta_s^2$ der angulare Teil der reduzierten Breite ist, abgesehen vom Koppelungsfaktor der isotopen Spins. Die Größen, die sich auf den Anfangskern beziehen, tragen den Index Null. $s$ kennzeichnet den Kanalspin.

Es ist wohlbekannt, daß die Koeffizienten, die Kanalspinkoppelung eines Übergangs in $LS$-Koppelung verwandeln, durch

$$V_s^{LS} = (-1)^{L_0+l-L}\, U(L_0\, S_0\, s\, \tfrac{1}{2},\, JS)\, U(l\, L_0\, JS,\, Ls). \quad (6)$$

gegeben sind, wo $U$ ein normalisierter RACAH-Koeffizient ist. Für $jj$-Koppelung ist die analoge Größe

$$V_s^{jj} = (-1)^{J_0+\frac{1}{2}-s}\, U(l\, \tfrac{1}{2}\, J\, J_0,\, j\, s) \quad (7)$$

Dieser Vektorkoppelungskoeffizient $V_s^{\varkappa}$, wo $\varkappa$ für $LS$ oder $jj$ steht, muß noch mit dem Koeffizienten fraktionellen Ursprungs $\langle \alpha \varkappa T | \alpha_0 \varkappa_0 T_0 \rangle$ multipliziert werden, der ausdrückt, in wieweit der Schalenmodellzustand des Endkerns den Schalenmodellzustand des Anfangskerns enthält [*12*]. Mit dem Normalisationsfaktor $\sqrt{n}$ ($n$ Nukleonen im Endkern) ergibt sich $\beta_s$ als

$$\beta_s = \sqrt{n}\, \langle \alpha \varkappa T | \alpha_0 \varkappa_0 T_0 \rangle V_s^{\varkappa}. \quad (8)$$

Die Koeffizienten fraktionellen Ursprungs wurden von JAHN und VAN WIERINGEN für $LS$-Koppelung und von EDMONDS und FLOWERS [*6*] für $jj$-Koppelung behandelt. Die Partition $\alpha$ beschreibt die Raumsymmetrie der Wellenfunktion, indem sie die betreffende irreduzible Darstellung der symmetrischen Gruppe angibt.

Diese einfachen Zustände extremer Koppelung geben die beobachteten Energieniveaus leichter Kerne nur unvollkommen wieder. Diese Niveaus können aber im allgemeinen durch Zwischenkoppelung erklärt werden. Ausgehend von $LS$-Wellenfunktionen [*10*] wird ein

Niveau einer bestimmten Konfiguration mit gegebenem Spin $J$ und isotopem Spin $T$ als entartet in allen möglichen $LS$-Wellenfunktionen betrachtet. Eine Störungs-HAMILTON-Matrix $H$ bestehend aus einer Zentral-Wechselwirkungsmatrix $H_1$ und einer Spinbahn-Wechselwirkungsmatrix $H_2$, von denen die eine für $LS$- die andere für $jj$-Koppelung verantwortlich ist, hebt dann diese Entartung in erster Ordnung auf. Mit dem richtigen Eigenwert wird damit dem Niveau auch die richtige Linearkombination von $LS$-Funktionen zugewiesen. Der Zwischenkoppelungsparameter $\zeta$ bestimmt das relative Gewicht von $H_1$ und $H_2$ in $H$. Wenn die Koeffizienten der Linearkombination, die sich durch Diagonalisieren von $H$ ergeben, mit $C^{JT}_{\alpha LS}(\zeta)$ bezeichnet werden, wird $\beta_s$ zu

$$\beta_s = \sqrt{n} \sum_{\substack{\alpha_0 \\ a}} \sum_{\substack{L_0 \\ L}} \sum_{\substack{S_0 \\ S}} C^{JT}_{\alpha LS}(\zeta)\, C^{J_0 T_0}_{\alpha_0 L_0 S_0}(\zeta_0) \langle \alpha\, L\, S\, T \,|\, \alpha_0 L_0 S_0 T_0 \rangle V_s^{LS} \tag{9}$$

AUERBACH und FRENCH berechneten mehrere STRIPPING- und Pick-up-Wirkungsquerschnitte, die jedoch den unbekannten Faktor $R_l(r_0^2)$ enthielten. Sie verglichen daher das Verhältnis zweier Wirkungsquerschnitte desselben Kerns, aber verschiedener Niveaus, mit dem Experiment und setzten das Verhältnis der radialen Faktoren gleich Eins. Dieses etwas willkürliche Verfahren kann durch die Beobachtung des $\gamma$-Strahls vermieden werden, der gegebenenfalls der STRIPPING-Reaktion folgt. Der radiale Faktor kann aus der Winkelkorrelation fortgekürzt werden. Außerdem fällt $F_l$ fort, so daß keine Kenntnis von $r_0$ nötig ist. Die Lebensdauer des erregten STRIPPING-Endkerns sollte kurz genug sein, so daß keine Störung dieses Zustands vor Aussendung der $\gamma$-Strahlung erfolgt.

### 3. STRIPPING-Winkelkorrelationen

Wenn man Proportionalitätsfaktoren fortläßt, ist die Dichtematrix [2] des erregten STRIPPING-Endzustandes gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} E(J, J, M, M') \propto \sum_{s\nu} (-)^{s-M} \beta_s^2 \,(J\, J\, M' - M \,|\, \nu\, M' - M) \times \\ \times\, (l\, l\, 0\, 0 \,|\, \nu\, 0)\, W(l\, J\, l\, J, s\, \nu)\, D\left(\nu, 0\, M - M'; \vec{k}\right), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wo $\vec{k}$ die Richtung der Impulsübertragung, gemessen im Laboratoriumsystem darstellt: $\vec{k} = (\vec{k}_d - \vec{k}_p)/|\vec{k}_d - \vec{k}_t| \cdot D$ ist die Rotationsmatrix.

Unter Annahme einer $L'$-Pol-$\gamma$-Emission aus diesem Zustand erhält man eine Korrelationsfunktion

$$W(\vec{k}_d, \vec{k}_p, \vec{\gamma}) = \sum_{s\nu} (-1)^{s-J_f} \beta_s^2 Z(l\, J\, l\, J, s\, \nu)\, Z_1(L'\, J\, L'\, J, J_f \nu)\, P_\nu(\vec{k} \cdot \vec{\gamma}) \tag{11}$$

$J_f$ ist der Spin des Endkerns nach der $\gamma$-Emission. Die Definition von $Z$ und $Z_1$ ist [3]

$$Z(l\,J\,l\,J, s\,\nu) = i^{\nu}(2l+1)(2J+1)\,W(l\,J\,l\,J, s\,\nu)\,(l\,l\,0\,0\,|\,\nu\,0),$$

$$Z_1(L'\,J\,L'\,J, J_f\nu) = (-i)^{\nu}(2L'+1)(2J+1)\,W(L'\,J\,L'\,J, J_f\nu) \times \\ \times (L'\,L'\,1\,-1\,|\,\nu\,0).$$

Die Korrelation hat axiale Symmetrie bezüglich $\vec{k}$. Dies ist eine Folge von BUTLERS Annahmen. Eine Tripelkorrelation, in der das ausgehende Teilchen nach Bildung eines Zwischenkerns emittiert würde, hätte vollkommen andere Eigenschaften.

In Fällen extremer Koppelung wird nur $V_s^x$ von $\beta_s$ in (11) beibehalten. Das ergibt Korrelationen analog zu den Winkelverteilungen CHRISTYS [5]. Für Zwischenkoppelung muß die Summe in (9) berechnet werden. Das sei im nächsten Abschnitt an Hand eines Beispiels ausgeführt.

### 4. Die Pick-up-Winkelkorrelation $Li^7(pd)\,Li^{6*}\,\gamma\,Li^6$

Die Kernniveaus und die in Frage kommenden Zwischenkoppelungs-Wellenfunktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*Tabelle 1*

| Kern | Erregung (MeV) | Zwischenkoppelungs-Wellenfunktionen $^{2T+1,2S+1}L_J^{[z]}$ |
|---|---|---|
| $Li^6$ | Grund | $^{13}S_1^{[2]}$ $^{13}D_1^{[2]}$ $^{11}P_1^{[11]}$ |
| $Li^6$ | 2,19 | $^{13}D_3^{[2]}$ |
| $Li^6$ | 3,57 | $^{31}S_0^{[2]}$ $^{33}P_0^{[11]}$ |
| $Li^6$ | 4,52 | $^{13}D_2^{[2]}$ |
| $Li^7$ | Grund | $^{22}P_{3/2}^{[3]}$ $^{22}P_{3/2}^{[21]}$ $^{24}P_{3/2}^{[21]}$ $^{22}D_{3/2}^{[21]}$ $^{24}D_{3/2}^{[21]}$ |

Für die Zentralwechselwirkung sei ROSENFELDS Sättigungspotential verwendet:

$$H_1 = \sum_{i<j} V(r_{ij})\,(0{,}1 + 0{,}23\,\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j)\,\vec{\tau}_i\vec{\tau}_j.$$

ELLIOT, HOPE und JAHN [7] geben eine Form für $p$-Schalenkerne an. $L/K$ wird gleich 6 gesetzt nach HUMMEL und INGLIS [9].

Die Spinbahnwechselwirkung ist mit

$$H_2 = \sum_i a(r_i)\,\vec{s}_i\vec{l}_i$$

gegeben.

Das Niveauschema von $Li^7$ legt $\zeta \equiv a/K = 1{,}4$ nahe. (8) ergibt mit (14) in diesem Falle unter Annahme eines magnetischen Dipol-$\gamma$-Strahls von 4,52 MeV eine Winkelkorrelation

$$W(\vec{k}_p, \vec{k}_d, \vec{\gamma}) = 1 + 0{,}042\,P_2(\vec{k}\cdot\vec{\gamma}).$$

Der 3,52 MeV-$\gamma$-Strahl zeigt auf jeden Fall eine isotrope Korrelation wegen des Spins $J=0$ im erregten Zustand.

Ein elektrischer Quadrupol von 2,19 MeV würde eine Korrelation

$$W(\vec{k}_p, \vec{k}_d, \vec{\gamma}) = 1 + 0{,}648\, P_2(\vec{k} \cdot \vec{\gamma})$$

erzeugen, was aber nur für die Annahme $J=3$ charakteristisch wäre, da wegen der Beschränkung durch die RACAH-Koeffizienten nur ein Kanalspin zur Reaktion beiträgt, worauf $\beta_s^2$ zum Proportionalitätsfaktor wird. Es liefert daher nur der $\gamma$-Strahl von 4,52 MeV Aufschluß über den Koppelungsparameter in der Winkelkorrelation für die betrachteten Niveaus.

## Literatur

[1] AUERBACH, T., and J. B. FRENCH: Phys. Rev. **98**, 1276 (1955). — [2] BIEDENHARN, L. C., KEITH BOYER and R. A. CHARPIE: Phys. Rev. **88**, 517 (1952). — BIEDENHARN, L. C., and M. E. ROSE: Rev. Mod. Phys. **25**, 729 (1953). — [3] BLATT, J. M., and L. C. BIEDENHARN: Rev. Mod. Phys. **24**, 258 (1952). — [4] BUTLER, S. T.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 559 (1951). — [5] CHRISTY, R. F.: Phys. Rev. **89**, 839 (1953). — [6] EDMONDS, A. R., and B. H. FLOWERS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **214**, 515 (1952). — [7] ELLIOT, J. P., J. HOPE and H. A. JAHN: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **246**, 241 (1953). — [8] GERJUOY, E.: Phys. Rev. **91**, 645 (1953). — [9] HUMMEL, H. H., and D. R. INGLIS: Phys. Rev. **81**, 910 (1951); **83**, 1078 (1951). — [10] INGLIS, D. R.: Rev. Mod. Phys. **25**, 390 (1953). — [11] JAHN, H. A., and H. VAN WIERINGEN: Proc. Soc. Lond. A **209**, 502 (1951). — [12] LANE, A. M.: Phys. Rev. **97**, 1199 (1955).

Dr. O. HITTMAIR, Sydney (Australien),
School of Physics, University of Sydney

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 472–476 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

# Zur JORDANschen Theorie der Materie-Entstehung

Von

G. LUDWIG und K. JUST

*(Eingegangen am 2. November 1955)*

Für die JORDANsche Theorie [4] mit veränderlicher Gravitationszahl $\varkappa$ und damit verbundener Entstehung neuer Materie wird eine *neue Form von Feldgleichungen* vorgeschlagen. Diese sollen die übliche *Quantisierung der Materiefelder* ermöglichen und gleichzeitig eine möglichst große Einfachheit des grundlegenden Ansatzes bewahren. Macht man außerdem die Hypothese $b = T$, dann liefern die neuen Gleichungen für Planetenbewegung und Kosmologie qualitativ dasselbe wie der in [5] vertretene Ansatz ($F$) mit der früheren Hypothese $|b| \ll |T|$. Hieraus erkennt man erneut, welche entscheidende Rolle für die erweiterte Gravitationstheorie der *neuartigen Materiefunktion* $b$ zukommt; über deren tatsächliches Verhalten ist jedoch nichts Sicheres bekannt.

## 1. Das erweiterte Gravitationsfeld

Die von JORDAN [4] begründete Gravitationstheorie mit veränderlicher Gravitationszahl $\varkappa$ folgt in jedem Falle aus dem *Variationsprinzip*

$$\delta \int \varkappa^c \left\{ \sqrt{-g} \left( \overset{5}{R} - \lambda \sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} \right) + \varkappa \mathfrak{L}_{\text{mat}} \right\} d\overset{4}{x} = 0 \quad \text{mit} \quad \sigma = \ln \varkappa ; \tag{1}$$

dabei ist $\overset{5}{R}$ der fünfdimensionale Krümmungsskalar der projektiven Relativitätstheorie. In diesem ist nach 9 (11.19) oder 5 (32)* das vierdimensionale $R = R^{\nu}_{\nu}$ wie folgt mit der LAGRANGE-Funktion des MAXWELL-Feldes und Beiträgen des als neue Feldfunktion dienenden Skalars $\varkappa = e^{\sigma}$ vereinigt:

$$\overset{5}{R} = R + \frac{\varkappa}{2} F^{\nu\mu} F_{\nu\mu} + \sigma^{|\nu}{}_{||\nu} + \tfrac{1}{2} \sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} . \tag{2}$$

Für die *Konstanten* $c$ und $\lambda$ benutzt man in dem von HECKMANN, JORDAN, FRICKE [3] mit (B) bezeichneten Falle die Werte

$$\lambda \gg c = 1 , \tag{3 B}$$

dagegen war in [5] die folgende Parameterwahl (F) vorgeschlagen worden:

$$\lambda = c = 0 . \tag{4 F}$$

* Den Formelnummern früherer Arbeiten sind die Ziffern des Literaturverzeichnisses vorangestellt.

Die aus (1) folgenden *Feldgleichungen* sind (mit $\lambda = \frac{1}{2} - c - s$) bei 7 (6) angegeben, für den *Energietensor* $T_\beta^\alpha$ der Materie und des MAXWELL-Feldes folgt aus ihnen das Änderungsgesetz 7 (10):

$$T^\alpha_{\beta\,|\alpha} + (1+c)\,\sigma_{|\alpha} T^\alpha_\beta + \tfrac{1}{2}\sigma_{|\beta}\, b = 0 \tag{5}$$

mit

$$T^\alpha_\beta = F^{\alpha\nu} F_{\beta\nu} - \tfrac{1}{4} F^{\nu\mu} F_{\nu\mu}\, \delta^\alpha_\beta + \overset{m}{T}{}^\alpha_\beta, \quad b = \tfrac{1}{2}(1+c)\, F^{\nu\mu} F_{\nu\mu} + b_{\mathrm{mat}} \tag{6}$$

(letzteres ist das Doppelte des in [6] bis [8] benutzten $b$). Hierbei sind $\overset{m}{T}{}^\alpha_\beta$ und $b_{\mathrm{mat}}$ durch Variation der LAGRANGE-Dichte des Materiefeldes zu bilden:

$$\varkappa^{1+c}\sqrt{-g}\,\overset{m}{T}_{\alpha\beta} = \frac{\delta}{\delta g^{\alpha\beta}}\left(\varkappa^{1+c}\,\mathfrak{L}_{\mathrm{mat}}\right), \quad \varkappa^c\sqrt{-g}\, b_{\mathrm{mat}} = \frac{\delta}{\delta \varkappa}\left(\varkappa^{1+c}\,\mathfrak{L}_{\mathrm{mat}}\right); \tag{7}$$

sie lassen sich zum fünfdimensionalen *Materietensor* der projektiven Relativitätstheorie zusammenfassen:

$$S^0_0 \sim b_{\mathrm{mat}}, \quad S^\alpha_\beta \sim -\overset{m}{T}{}^\alpha_\beta. \tag{8}$$

Fortgelassen ist darin ein gemeinsamer Faktor; die Komponenten $S^\alpha_0$ werden wir nicht brauchen, sie liefern den elektrischen Strom.

Der zeitliche Mittelwert der neuartigen Feldgröße $b$ ist bei gewissen Voraussetzungen über die Materie- und MAXWELL-Felder gleich Null; nach JORDAN [4] S. 96 gilt dies für alle aus inkohärenten ebenen Wellen superponierten Felder, in [9] S. 76 ergab es sich im räumlichen Mittel aus einer einfachen Annahme über die LAGRANGE-Funktion. Deshalb setzt JORDAN [4] S. 165 von vornherein $b = 0$, und in unseren früheren Arbeiten [5] bis [9] ist wenigstens für die heutige Weltepoche angenommen, daß $b$ gegen die wichtigsten Komponenten des Tensors $T^\alpha_\beta$ zu vernachlässigen sei, also etwa

$$|b| \ll |T| \quad \text{mit} \quad T = T^\nu_\nu. \tag{9}$$

Unter dieser *Hypothese* ergibt sich für die Parameter $c$ und $\lambda$ die Bedingung 6 (37):

$$|s| \gg c^2 \quad \text{mit} \quad s = \tfrac{1}{2} - c - \lambda, \tag{10}$$

denn nur dann liefert die erweiterte Theorie die EINSTEINsche *Perihel-drehung*, die von den Merkur-Beobachtungen [1] sehr gut bestätigt wurde.

### 2. Materiefelder bei veränderlicher Gravitationszahl

Aus (1) erhalten wir nicht nur die Feldgleichungen des erweiterten Gravitationsfeldes (einschließlich der MAXWELLschen), sondern auch die der *Materiefelder*. Nach einer Bemerkung von PAULI, die JORDAN [4] auf S. 171 bespricht, lassen sich diese jedoch nur dann in der üblichen

Weise quantisieren, wenn in (1) bei $\mathfrak{L}_{\text{mat}}$ kein Faktor mit der veränderlichen Gravitationszahl $\varkappa$ steht, also nur im Falle

$$c = -1. \tag{11}$$

Diese Aussage hängt zwar auf den ersten Blick davon ab, wie man den Energietensor $\overset{m}{T}{}^{\alpha}_{\beta}$ des Materiefeldes definiert; will man ihn aber gemäß $(6)^{\text{I}}$ dem bekannten Tensor $F^{\alpha\nu}F_{\beta\nu} - \frac{1}{4}F^{\nu\mu}F_{\nu\mu}\delta^{\alpha}_{\beta}$ des Maxwell-Feldes anfügen, dann kommt eine andere Definition als $(7)^{\text{I}}$ nicht in Frage.

Gegen die Parameterwahl (11) ist jedoch zweierlei *einzuwenden:*

1. würde (5) durch (11) und (9) übergehen in den üblichen *Erhaltungssatz*

$$T^{\alpha}_{\beta\,\|\alpha} = 0, \tag{12}$$

es gäbe also trotz der „erweiterten" Gravitationstheorie *keine Entstehung neuer Materie.* Der hierzu von Jordan [4] S. 264 gemachte Vorschlag, in verschiedenen Weltbereichen verschiedene Werte der Parameter $c$ und $\lambda$ zu verwenden, könnte nach unserer Auffassung nur gerechtfertigt werden durch eine nochmalige *Erweiterung* der Theorie. Eine solche müßte $c$ und $\lambda$ als *Veränderliche* deuten, die unter den jeweiligen physikalischen Bedingungen die von Jordan geforderten Werte annehmen.

2. wäre nach (10) mit (11) zu fordern:

$$|\lambda| \gg 1; \tag{13}$$

dies widerspricht ebenso wie (3) einer wichtigen Forderung der *Einfachheit,* nämlich daß alle Konstanten in den Grundlagen einer Theorie von der **Größenordnung Eins** sein sollen. Dieses von Dirac [2] aufgestellte Prinzip wurde in der hier gemeinten Schärfe bei 5(39) und 7(43) ausgesprochen.

### 3. Eine Hypothese über die Materiefelder

Das Prinzip der *Einfachheit* wäre am besten erfüllt, wenn man in (1) das Glied mit der Konstanten $\lambda$ völlig entbehren könnte

$$\lambda = 0, \tag{14}$$

als Lagrange-Funktion des erweiterten Gravitationsfeldes also nur ein Vielfaches von (2) brauchte. Dann würde (1) neben den Materiefeldern und den Komponenten der fünfdimensionalen Metrik sowie deren Ableitungen nur noch die Gravitationszahl $\varkappa$ selbst enthalten [nach 9(5.4) und 9(15.2) ist dies eine sehr einfache Invariante der projektiven Theorie], jedoch keine Ableitungen von $\varkappa$.

Wann ließe sich aber die Forderung (14) des DIRACschen Prinzips mit der zur *Quantisierung* nach PAULI und JORDAN nötigen Vorschrift (11) vereinbaren, unter welcher Bedingung dürfte man also (1) schreiben:

$$\boxed{\delta \int \left(\sqrt{-g}\,\varkappa^{-1}\overset{5}{R} + \mathfrak{L}_{\text{mat}}\right) d\overset{4}{x} = 0} \quad ? \tag{15}$$

Nach (10) ist dies sicher nicht erlaubt, wenn man die *frühere Hypothese* (9) gelten läßt, vielmehr hat man statt dessen anzunehmen

$$\boxed{b = T}\,; \tag{16}$$

dies folgt aus 6(23) mit $6(33)^{II}$, wenn man darin $c = -1$ und wie in (5) bis (7) das frühere $b$ durch $\frac{1}{2}b$ ersetzt.

### 4. Makroskopische Folgerungen

In einer folgenden Arbeit werden wir sogar nachweisen können, daß der Ansatz (15) mit der Hypothese (16) für *statische Felder* nur die Lösungen mit $\varkappa = \text{const}$ zuläßt, also im statischen Falle völlig in die ursprüngliche Theorie EINSTEINS übergeht.

Der *Energiesatz* (5) lautet mit (11) und (16):

$$T^{\alpha}_{\beta\,|\alpha} + \tfrac{1}{2}\sigma_{|\beta}\,T = 0, \tag{17}$$

und da bei zeitveränderlichen Feldern $\sigma_{,\beta} \neq 0$ sein darf, erhalten wir im Gegensatz zu (12) wieder eine Entstehung neuer Materie.

Zur *Kosmologie* sei hier nur bemerkt, daß (15) mit (16) zwei ganz verschiedene Weltmodelle zuläßt. Im einen geht die Expansion asymptotisch in die lineare über, die Gravitationszahl $\varkappa$ aber nimmt mit der Zeit zu. Das andere Modell mit *abnehmendem* $\varkappa$ verhält sich qualitativ genau wie das in [8] besprochene. Dieses folgte aus dem Ansatz (4) mit der Hypothese (9) und verhält sich für die heutige und spätere Weltepochen praktisch wie das FRIEDMANNsche (EINSTEINsche Kosmologie ohne „kosmologische" Konstante).

### 5. Fünfdimensionale Formulierung

Nach (6) ist $T = T^{\nu}_{\nu} = \overset{m}{T}{}^{\nu}_{\nu}$, und bei $c = -1$ wird $b = b_{\text{mat}}$, wegen (8) läßt sich daher (16) auch schreiben:

$$S^0_0 + S^{\nu}_{\nu} = 0. \tag{18}$$

Im Falle $c = -1$ ist demnach unsere *neue Hypothese* über $b$ auch in eine fünfdimensional invariante Form zu kleiden: „*Die Spur des fünfdimensionalen Materietensors* (ohne MAXWELL-Feld) *verschwindet*, und

daher ist $b$ (auch mit Maxwell-Feld) gleich der Spur $T$ des vierdimensionalen Energietensors". Es gilt aber auch umgekehrt: „Bei Annahme der Hypothese (18) ist (15) unter allen Ansätzen (1) zu bevorzugen, und (18) ist dann gleichwertig mit (16)."

Im Falle $c = -1$ liefert $(6)^{II}$ mit $(7)^{II}$:

$$\sqrt{-g}\, b = \frac{\delta}{\delta \sigma} \mathfrak{L}_{\text{mat}} \quad \text{mit} \quad \sigma = \ln \varkappa, \tag{19}$$

daher wäre (16) falsch, wenn $\mathfrak{L}_{\text{mat}}$ wie in den üblichen Theorien nicht von der Gravitationszahl $\varkappa$ abhängen würde; in der erweiterten Gravitationstheorie aber gilt letzteres nur für skalare Materiefelder.

Damit ist natürlich noch *gar nichts zur Begründung* der Hypothese (16) gesagt, dazu müßten wir vielmehr mit plausiblen Ansätzen für $\mathfrak{L}_{\text{mat}}$ von den Definitionen (7) ausgehen. Hier soll jedoch nur darauf hingewiesen werden, wie *wichtig* eine weitere Verfolgung der in [9] S. 71 bis 93 begonnenen Untersuchungen über $\mathfrak{L}_{\text{mat}}$ für die erweiterte Gravitationstheorie wäre. Im Gegensatz zu bisherigen Auffassungen gilt dies nach dem Obigen *nicht erst für eine Theorie der Materiefelder* bei veränderlicher Gravitationszahl $\varkappa$, *sondern bereits für die grundsätzliche, auch makroskopisch bedeutsame Frage nach der Wahl von Feldgleichungen.*

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mit durch Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

## Literatur

[1] Clemence, G. M.: Rev. Mod. Phys. **19**, 361 (1947). — [2] Dirac, P. A. M.: Nature, Lond. **139**, 323 (1937). — [3] Heckmann, O., P. Jordan u. W. Fricke: Z. Astrophys. **28**, 113 (1951). — [4] Jordan, P.: Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955. — [5] Just, K.: Z. Physik **140**, 485 (1955). — [6] Just: Z. Physik **140**, 524 (1955). — [7] Just: Z. Physik **140**, 648 (1955). — [8] Just: Z. Physik **141**, 592 (1955). — [9] Ludwig, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951.

Prof. Dr. Ludwig und Dr. Just, Berlin-Dahlem,
Institut für Theoretische Physik der Freien Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 477/478 (1955)

Aus dem Inst. de Física, Univ. Nac., La Plata (Argentinien)

# BrF-Banden im SCHUMANN-Gebiet

Von

P. H. BRODERSEN und S. MAYO

*(Eingegangen am 19. Oktober 1955)*

Im Verlauf von Untersuchungen, die die Vermehrung der experimentellen Daten über die Spektren der Fluorhalogene zum Ziele haben, fanden wir in einer Hohlkathodenentladung in $BrF_3$-Dampf im SCHUMANN-Gebiet zwei Gruppen von rotabschattierten Banden*.

Tabelle 1. *Ultraviolette BrF-Banden. Die Intensitäten 0 bis 10 sind Photometerausschläge über dem Niveau des Plattenkorns, 00 in der Größenordnung der Kornschwankungen*

| System | $v'$ | $v''$ | Wellenzahl | Intensität | System | $v'$ | $v''$ | Wellenzahl | Intensität |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 2 | 57086 | 3 | I | 5 | 0 | 60586 | 4 |
| I | 3 | 3 | 57557 | 0 | III | 5 | 1 | 60644 | 8 |
| I | 2 | 2 | 57641 | 0 | III | 4 | 0 | 60780 | 7 |
| I | 1 | 1 | 57708 | 00 | II | 0 | 1 | 60900 | 2 |
| I | 0 | 0 | 57844 | 00 | I | 7 | 1 | 60968 | 6 |
| I | 3 | 2 | 58212 | 5 | II | 0 | 0 | 61582 | 10 |
| I | 2 | 1 | 58292 | 00 | III | 7 | 1 | 61700 | 7 |
| I | 1 | 0 | 58416 | 00 | II | 4 | 1 | 63126 | 1 |
| I | 3 | 1 | 58837 | 8 | II | 3 | 0 | 63244 | 1 |
| III | 4 | 1 | 60124 | 8 | II | 4 | 0 | 63802 | 0 |
| II | 0 | 2 | 60244 | 00 | II | 7 | 2 | 64070 | 1 |

In der gleichen Lichtquelle mit Bromdampf statt $BrF_3$ treten die Banden nicht auf. Als Träger kommt infolgedessen nur eine Fluorverbindung in Frage, also (unter Berücksichtigung einer erheblichen Beimischung von Luft) BrF, FN oder FO. Von FN und FO sind bisher überhaupt keine Banden bekannt; sie sollten entsprechend ihrem Molekulargewicht beide Schwingungsquanten $\omega_e \sim 1000\ \mathrm{cm}^{-1}$ haben. Aus diesem Grunde, und weil ein Versuch zur Einordnung in ein Kantenschema in allen Fällen das Grundschwingungsquant $\omega_e'' = 673\ \mathrm{cm}^{-1}$ von BrF ergibt, nehmen wir an, daß dieses Molekül der Träger der Banden ist.

Die höherfrequente Gruppe zwischen 60 und 64000 (hier System II) läßt sich durch die Formel $\nu = 61615 + 573{,}2\,(v' + \frac{1}{2}) - 3{,}35\,(v' + \frac{1}{2})^2 - \left(673\,(v'' + \frac{1}{2}) - 4{,}5\,(v'' + \frac{1}{2})^2\right)$ wiedergeben. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Wellenzahlen betragen etwa $\pm 10\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dies entspricht weniger als 0,03 mm auf der Platte und hält sich damit innerhalb der apparativen Fehlergrenze.

* Vakuumspektrograph Hilger E 361 mit Flußspatoptik. Dispersion bei 1600 Å etwa 10 Å/mm erreichte Auflösung etwa 1500.

Bei der niederfrequenten Gruppe ist die Sache nicht so einfach. Eine Einordnung auch nur der intensiveren Banden in ein zusammenhängendes System war innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\,\mathrm{cm}^{-1}$ nicht möglich. Außerdem fällt schon an der Mikrophotometerkurve auf, daß einige Banden (System III) doppelte Kanten haben, andere (System I) nicht. Betrachtet man diese Gruppe aber als aus zwei Systemen bestehend, so läßt sich eine große Zahl kleiner Zacken der Photometerkurve mit überraschender Genauigkeit als Banden einordnen.

Man erhält dann für den oberen Term in System I: $T_e = 57900\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_e = 566{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 3{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wenn System III dasselbe $\omega_e$ und $\omega_e x_e$ hat, ergibt sich $T_e = 58633\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Die Interpretation der Elektronenterme kann nur in Vermutungen bestehen, da das Material für konkrete Aussagen noch zu dürftig ist. Zweifellos handelt es sich um analoge Banden zu den von Cordes und Sponer[1] im selben Gebiet gefundenen Banden des BrCl, BrJ und JCl. Diese werden von Mulliken[2] als Übergang zwischen dem Grundterm und einer Gruppe von Komponenten eines $^3\Pi$ und $^1\Pi$ interpretiert, deren $\Omega$-Werte $= 2{,}1$, $-0{,}1$ sind. Das Niveau 2 kann mit dem Grundterm ($\Omega = 0$) nicht oder nur sehr schwach kombinieren. Daher sollte das tieferliegende System $1 - 0$ sein. Dem entsprechen in der Rotationsstruktur drei Hauptzweige, und die Doppelkanten unseres Systems III könnten dann als $R$- und $Q$-Kanten gedeutet werden. System II wäre dann der Übergang $0 - 0$ ohne $Q$-Zweig und daher mit einfachen Kanten. Der Abstand zwischen beiden ist $2982\,\mathrm{cm}^{-1}$. Für BrCl, wo auch das angeregte Elektron zum Brom gehört, schätzt Mulliken diesen Abstand zu $2600\,\mathrm{cm}^{-1}$. Daß bei noch kürzeren Wellenlängen weitere Banden entsprechend einem Übergang $1 - 0$ liegen, ist durchaus möglich. Schwierigkeiten macht dann aber die Unterbringung des Systems I. Es hat einfache Kanten und liegt nur $733\,\mathrm{cm}^{-1}$ unterhalb III.

Eine andere Möglichkeit besteht in folgendem: Da wir in der bisherigen Anordnung immer ziemlich intensive Stickstoffbanden erhielten, könnten bei größeren Wellenlängen weitere Banden liegen, die wir wegen der Überlagerung nicht bemerkt haben. Dann könnte System I und III die obere Gruppe darstellen. System II muß dann einen höher angeregten Term enthalten. Weiterhin müssen die Terme von $Br^+F^-$ berücksichtigt werden, da $Br^+ + F^-$ etwa die gleiche energetische Lage hat wie $Br\ ^4P + F$ (Grundzustand).

Professor P. H. Brodersen,
La Plata (Argentinien), Univ. Nac. Inst. de Física

[1] Cordes, H., u. H. Sponer: Z. Physik **63**, 334 (1930); **79**, 170 (1932).
[2] Mulliken, R. S.: Phys. Rev. **46**, 549 (1934).

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 479—488 (1955)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Rostock

# Bemerkungen zum einheitlichen Variationsprinzip für die mechanischen, elektrodynamischen und Gravitations-Grundgesetze

Von

Ernst Schmutzer

*(Eingegangen am 26. September 1955)*

Die bei der Herleitung der Grundgesetze der Mechanik, Elektrodynamik und Gravitation aus einem einheitlichen Variationsprinzip auftretenden Schwierigkeiten werden erörtert. Es wird gezeigt, daß diese Grundgleichungen zwangsläufig aus einem einheitlichen Variationsprinzip folgen, ohne daß man die üblicherweise verwendeten und unnatürlich erscheinenden Zusatzpostulate einzuführen braucht, wenn man konsequent von dem Feldbild der Materie ausgeht. Von diesem kann man schließlich durch Grenzübergang zum Teilchenbild zurückkehren, wobei sich Unterschiede in bezug auf die gewöhnlich benutzte Lagrange-Dichte des Problems ergeben.

## § 1. Einleitung

Betrachtet man in der physikalischen Literatur die Ableitungen der mechanischen, elektrodynamischen und Gravitationsgrundgesetze aus einem einheitlichen Variationsprinzip, so merkt man, daß diese Rechnungen einige Schönheitsfehler aufweisen, die sich in erster Linie darin ausdrücken, daß man an gewissen Stellen Zusatzforderungen aufstellen und verwenden muß, um zu den richtigen Grundgleichungen zu gelangen. Diese im glatten Gang der Ableitungen unnatürlich erscheinenden Zusatzpostulate haben ihre tiefere Ursache darin, daß das mechanische Kontinuum durch Koordinaten und deren eigenzeitliche Ableitungen an Stelle von Feldfunktionen beschrieben wird. Hält man die Forderung für sinnvoll, daß obige Grundgleichungen aus einem einheitlichen Variationsprinzip ohne Zusatzpostulate folgen sollen, so wird man zwangsläufig zu einer feldmäßigen Beschreibung der Materie geführt, was in dieser Arbeit näher gezeigt werden soll.

*Wichtigste Bezeichnungen*

$x_i$ Koordinaten in der Raum—Zeit (Minkowski-Bezeichnung: $x_4 = ict$);
$ds = (g_{ij}\, dx^i dx^j)^{\frac{1}{2}} = ic\, d\tau$ Linienelement;
$\varrho_0$ bzw. $\varrho$ Dichte der ruhenden, bzw. bewegten Ladung;
$\mu_0$ bzw. $\mu$ Dichte der ruhenden, bzw. bewegten Masse;
$g_{ij}$ Tensor der Gravitationspotentiale;

$A_i$ Vierervektor der elektromagnetischen Potentiale;
$F_{ij} = A_{ji} - A_{ij}$ elektromagnetischer Feldtensor;
$R_{ijkl}$ RIEMANN-CHRISTOFFEL-Tensor;
$R^i_{jki} = R_{jk}$ EINSTEIN-Tensor;
$R = R^j_j$ Krümmungsinvariante;
$T_{ik}$ Energietensor der gesamten Materie;
$E_{ik}$ Energietensor des elektromagnetischen Feldes;
$M_{ik}$ kinetischer Energietensor ($M_{ik} = -\mu_0 q_i q_k$);
$S_{ik}$ mechanisch-elektrodynamischer Energietensor;
$\psi$ Feldfunktion für skalare Materie.

Die mathematische Formulierung der Gesetze erfolgt mit Hilfe des allgemeinen Tensorkalküls mit kovarianten (untere Indizes) und kontravarianten (obere Indizes) Größen, wobei in üblicher Weise über doppelt auftretende Indizes summiert wird von 1 bis 4. Tensorielle Ableitungen, die bei der angegebenen Koordinatendarstellung im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie mit den gewöhnlichen Ableitungen zusammenfallen, werden durch Indizes mit Kommas gekennzeichnet.

## § 2. Herausstellung einiger Schwierigkeiten

Für alle folgenden Betrachtungen nehmen wir an, daß die Variationen der Größen $x_i$, $\psi$, $A_i$ und $g_{ik}$ an den Grenzen der Bereiche verschwinden. Es sollen führen die Variationen:

I. $\delta x^i$ bzw. $\delta\psi$ zu den mechanischen Bewegungsgleichungen,
II. $\delta A^i$ zu den elektromagnetischen Feldgleichungen,
III. $\delta g^{ik}$ zu den Gravitationsgleichungen.

Die zunächst kommenden Überlegungen sollen sich der Einfachheit halber auf den Bereich der speziellen Relativitätstheorie beschränken.

Die Bewegungsgleichung einer Punktladung $e$ mit der Ruhmasse $m_0$

$$m_0 \frac{d^2 x_i}{d\tau^2} - \frac{e}{c} F_{i\beta} \frac{dx_\beta}{d\tau} = 0 \tag{1}$$

folgt bekanntlich aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L \, d\lambda = 0 \tag{2}$$

mit der LAGRANGE-Funktion

$$L = i c m_0 \sqrt{\frac{dx_i}{d\lambda} \frac{dx_i}{d\lambda}} + \frac{e}{c} A_i \frac{dx_i}{d\lambda}, \tag{3}$$

wobei die Koordinaten $x_i$ variiert werden und $\lambda$ einen beliebigen Kurvenparameter bedeutet, der als Integrationsvariable fungiert. Der Bewegungsgleichung einer Punktladung entspricht also ein Kurvenintegral.

Die elektromagnetischen Feldgleichungen erhält man dagegen durch Variieren der Potentiale $A_i$ in dem folgenden vierdimensionalen Volumintegral ($d\sigma = dx_1 dx_2 dx_3 dx_4$):

$$\delta \int \Lambda \, d\sigma = 0 \tag{4}$$

mit der LAGRANGE-Dichte

$$\Lambda = A_i \frac{s_i}{c} - \frac{1}{4} F_{ik} F_{ik}, \tag{5}$$

wobei $s_i = \varrho_0 \frac{dx_i}{d\tau} = \varrho_0 q_i$ die Viererstromdichte bezeichnet. Die Koordinaten $x_i$ entsprechen in diesem Fall dem obigen Parameter $\lambda$. Aus (5) folgen sofort bei Benutzung der entsprechenden LAGRANGE-Gleichungen die elektromagnetischen Feldgleichungen:

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x_k} = \frac{s_i}{c}. \tag{6}$$

Gewisse Schwierigkeiten treten nun bereits auf, wenn man das der Punktmechanik entsprechende Variationsprinzip (2) mit dem dem Feldbild entsprechenden Variationsprinzip (4) verschmelzen will. Die Vereinheitlichung von (2) und (4), die im allgemeinen etwas unbefriedigend erscheint, wird von verschiedenen Autoren verschieden durchgeführt. M. BORN[1] geht z.B. so vor, daß er Gl. (4) zugrunde legt, dabei aber den mechanischen Anteil zum Wirkungsintegral als Nebenbedingung einführt. H. WEYL[2] dagegen wandelt das Kurvenintegral in ein Volumintegral um. Man gelangt dabei etwa zu folgendem Variationsprinzip:

$$\delta \int \left( i c \mu_0 \sqrt{q_i q_i} + \frac{1}{c} A_i s_i - \frac{1}{4} F_{ik} F_{ik} \right) d\sigma = 0, \tag{7}$$

wobei die Vierergeschwindigkeit $q_i = \frac{dx_i}{d\tau}$ eingeführt wurde. Diese Verschmelzung erscheint aus mehreren Gründen künstlich, in der Form (7) allein schon deshalb, weil im Falle der Bewegungsgleichungen die Koordinaten $x_i$, die als Integrationsvariable auftreten, variiert werden müßten, wobei man dann die Variation des reinen Feldanteils außerdem zu unterdrücken hätte. Aus diesem Grunde führen manche Autoren für das mechanische Kontinuum die Koordinaten $\xi_i$ und für das elektromagnetische Feld die Koordinaten $x_i$ ein, ähnlich wie dies bei feldtheoretischen Betrachtungen gemacht wird[3]. Aber auch dieses Vorgehen ist eigentlich unbefriedigend, da dann das Variationsproblem nicht völlig einheitlich ist, denn die $\xi_i$ hängen von einem Parameter, dagegen die anderen Feldgrößen von den Parametern $x_i$ ab. An diesem

[1] BORN, M.: Ann. Physik **28**, 571 (1909).
[2] WEYL, H.: Raum-Zeit-Materie, S. 217. Berlin 1918.
[3] IWANENKO, D., u. A. SOKOLOW: Klassische Feldtheorie, S. 98. Berlin 1953.

Umstand wird wohl auch dann nichts geändert, wenn man die $q_i$ als unabhängige Größen variiert. Bekanntlich treten bei einer feldmäßigen Beschreibung der Materie solche Fragen nicht auf.

Wir schließen nun einige Betrachtungen an, die sich auf die allgemeine Relativitätstheorie beziehen.

Die Grundgleichungen I, II und III sollen aus dem einheitlichen Variationsprinzip (17) abgeleitet werden. Wir geben zur Veranschaulichung der nun auftretenden Schwierigkeiten die Darstellung dieses Problems nach G. BECK[4] wieder:

In unserer Bezeichnungsweise ist dann für die LAGRANGE-Dichte zu setzen:

$$\Lambda = \frac{R}{2\varkappa} - \frac{M}{2} + \frac{A_r}{c} s^r - \frac{1}{4} F_{rs} F^{rs}. \tag{8}$$

Dabei ist: $\varkappa = \frac{8\pi\gamma_N}{c^4}$, wobei $\gamma_N$ die NEWTONsche Gravitationskonstante bedeutet. Die elektromagnetischen Feldgleichungen folgen aus (8) wie aus (5), da die zusätzlichen Glieder keinen Beitrag liefern. Die Ableitung der mechanischen Gleichungen führt auf die bereits dargelegten Schwierigkeiten. Aber auch die Gravitationsgleichung folgt nicht zwangsläufig aus (8) da die unnatürlichen Zusatzforderungen

$$\delta\left(\sqrt{g}\, M_{ik}\right) = M_{ik}\, \delta\sqrt{g} = 0 \quad \text{und} \quad \delta\left(\sqrt{g}\, s_i\right) = s_i\, \delta\sqrt{g} = 0 \tag{9}$$

postuliert werden müssen, um die sinnvollen Feldgleichungen zu erhalten.

Betrachtet man diesen Gegenstand in Lehrbüchern der Relativitätstheorie[5,6,7], so findet man diese Frage meist nur für den materiefreien Raum behandelt, oder es wird ad hoc der Energietensor als Integrand eines vorgegebenen Integrals definiert, was letzten Endes auf die Forderungen (9) hinausläuft[8,9]. Man könnte daran denken, den Ansatz (8) entsprechend abzuändern, um die richtigen Feldgleichungen der Gravitation zu erhalten. Eine Änderung von $M$ und das Weglassen des Wechselwirkungsgliedes würde zwar zur richtigen Gravitationsgleichung führen, allerdings auf Kosten der Möglichkeit, auch die elektromagnetischen Feldgleichungen aus demselben Variationsprinzip herzuleiten.

---

[4] BECK, G.: Handbuch der Physik, Bd. IV, Ziff. 24, S. 332. (1929).

[5] LAUE, M. v.: Die Relativitätstheorie, Bd. 2. Braunschweig 1953.

[6] JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl. Braunschweig 1955.

[7] EDDINGTON, A. S.: Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung. Berlin 1925.

[8] MØLLER, C.: The Theory of Relativity. Oxford 1952.

[9] WEYL, H.: Raum-Zeit-Materie, S. 214. Berlin 1918.

## § 3. Gravitationsgleichung und Energietensor für eine LAGRANGE-Dichte allgemeiner Struktur

Wir machen für die LAGRANGE-Dichte folgenden allgemeinen Ansatz, den wir später auf verschiedene Spezialfälle anwenden wollen:

$$\Lambda = \Lambda_{ik} g^{ik} = \frac{R}{2\varkappa} + \beta u^i v_i + \gamma U_{\alpha i} V^{\alpha i} + 4\Psi. \tag{10}$$

Dabei wurde gesetzt:

$$\Lambda_{ik} = \frac{R_{ik}}{2\varkappa} + \beta u_i v_k + \gamma U_{\beta i} V_{\alpha k} g^{\alpha\beta} + \Psi g_{ik}. \tag{11}$$

Durch Variation der $g_{ik}$ erhält man nach einigen Umformungen, wenn man bekannte Umrechnungsbeziehungen verwendet:

$$\begin{aligned}\delta \int \Lambda \sqrt{g}\, d\sigma &= \int \left(\delta \Lambda_{ik} g^{ik} + \Lambda_{ik}\, \delta g^{ik}\right) \sqrt{g}\, d\sigma + \int \Lambda\, \delta \sqrt{g}\, d\sigma \\ &= \int \left[ -\Lambda^{\gamma\alpha} + \frac{1}{2} \Lambda\, g^{\alpha\gamma} - \gamma\, U_{\sigma i} V_\beta^i\, g^{\alpha\beta}\, g^{\gamma\sigma} + \Psi\, g^{\alpha\gamma} \right] \delta g_{\alpha\gamma} \sqrt{g}\, d\sigma = 0.\end{aligned}$$

Es werden nun im Integranden die Glieder mit $\delta g_{\alpha\gamma}$ und $\delta g_{\gamma\alpha}$ zusammengefaßt, um die Symmetrie und damit die Abhängigkeit der $g_{\alpha\gamma}$ zu berücksichtigen. Das Verschwinden des Integrals ergibt dann die allgemeine Gleichung für das Gravitationsfeld:

$$\Lambda^{\alpha\gamma} + \Lambda^{\gamma\alpha} + \gamma \left(U^\gamma{}_i V^{\alpha i} + U^\alpha{}_i V^{\gamma i}\right) - 2\Psi\, g^{\alpha\gamma} - \Lambda\, g^{\alpha\gamma} = 0 \tag{12}$$

oder bei Verwendung von (11):

$$\left.\begin{aligned}&\frac{R_{ik}}{2\varkappa} + \frac{\beta}{2}(u_i v_k + u_k v_i) + \frac{\gamma}{2}(U_{\alpha i} V^\alpha{}_k + U_{\alpha k} V^\alpha{}_i + U_{i\alpha} V_k{}^\alpha + U_{k\alpha} V_i{}^\alpha) - \\ &\quad - \frac{g_{ik}}{2}\left[\frac{R}{2\varkappa} + \beta\, u_\alpha v^\alpha + \gamma\, U_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta} + 4\Psi\right] = 0.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Aus Gl. (13), die mit der EINSTEINschen Gravitationsgleichung

$$R_{ik} - \frac{g_{ik}}{2} R + \varkappa T_{ik} = 0 \tag{14}$$

übereinstimmen muß, kann man nun den dem allgemeinen Ansatz (10) entsprechenden metrischen Energietensor $T_{ik}$ durch Vergleich erhalten:

$$\left.\begin{aligned}T_{ik} = {}&\beta (u_i v_k + u_k v_i) + \gamma (U_{\alpha i} V^\alpha{}_k + U_{\alpha k} V^\alpha{}_i + U_{i\alpha} V_k{}^\alpha + U_{k\alpha} V_i{}^\alpha) - \\ &- g_{ik} [\beta\, u_\alpha v^\alpha + \gamma\, U_{\alpha\beta} V^{\alpha\beta} + 4\Psi].\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Man hat damit die Möglichkeit, zu beliebigen LAGRANGE-Dichten der Form (10) sofort den dazugehörigen Energietensor angeben zu können. Die Form der Gravitationsgleichung (14) ist, abgesehen vom kosmologischen Glied, bekanntlich deshalb die einzig sinnvolle, da aus ihr der Energie-Impuls-Erhaltungssatz:

$$T^{ik}{}_{,k} = 0 \tag{16}$$

zwangsläufig folgt. Wir hätten bei der Ableitung von (15) auch einfach von der allgemeinen Relation:

$$T_{ik} = \frac{\partial \bar{\Lambda}}{\partial g^{ik}} - \bar{\Lambda} g_{ik}$$

ausgehen können, wobei $\bar{\Lambda}$ die nichtgeometrischen Glieder von (10) bedeutet und beim Differenzieren die Symmetrie der $g^{ik}$ zu berücksichtigen ist. Schließlich sei bei dieser Gelegenheit noch bemerkt, daß ROSENFELD[10] und BELINFANTE[11] den Zusammenhang von LAGRANGE-Dichte und Energietensor und andere Fragen von dem allgemeinen Gesichtspunkt des LAGRANGE-Formalismus untersucht haben. Wir haben hier für eine ganz konkrete Form der LAGRANGE-Dichte diese Beziehungen angegeben, weil insbesondere das Verhältnis zur relativistischen Mechanik interessiert.

## § 4. Einheitliches Variationsprinzip ohne Zusatzpostulate

Wie bereits erwähnt, lassen sich die aufgezeigten Schwierigkeiten beseitigen, wenn man konsequent die Feldbeschreibung der Materie benutzt. Der Einfachheit halber sei hier skalare Materie betrachtet, wobei Materiequellen außer acht gelassen werden sollen.

Für die zum allgemeinen Variationsprinzip

$$\delta \int \Lambda \sqrt{g}\, d\sigma = 0 \tag{17}$$

gehörige LAGRANGE-Dichte hat man dann bei linearem Zusammenfügen der einzelnen Anteile folgenden Ausdruck zu wählen:

$$\Lambda = \frac{R}{2\varkappa} + k\left[(\psi_i^* + \alpha A_i \psi^*)(\psi^i - \alpha A^i \psi) - \varepsilon \psi \psi^* + \frac{\lambda}{4} F_{ij} F^{ij}\right], \tag{18}$$

wobei die komplexe Feldfunktion ausdrückt, daß das Materiefeld geladen sein kann. In dieser Gleichung ist also die Wechselwirkung von Gravitation, Elektromagnetismus und korpuskularer Materie zusammengefaßt. Die Indizes von $\psi$ bedeuten dabei Ableitungen nach den entsprechenden Koordinaten. Aus den anschließend abgeleiteten Grundgleichungen leuchtet ein, daß man den verwendeten Konstanten folgende Werte zuzuordnen hat, wenn sich die Betrachtungen auf die Bewegung eines skalaren quantenmechanischen Teilchens beziehen sollen:

$$k = -\frac{1}{\lambda}, \qquad \alpha = \frac{ie}{\hbar c}, \qquad \varepsilon = -\frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}, \qquad \lambda = \frac{2 m_0}{\hbar^2}.$$

Wir erhalten nun die Grundgleichungen I, II und III aus (17) und (18) ohne die Verwendung von Zusatzforderungen der Art (9).

[10] ROSENFELD, L.: Mém. Acad. roy. Belg. **1940**, Nr. 6.
[11] BELINFANTE, F. J.: Physica, Haag **7**, 449 (1940).

*a) Mechanische Bewegungsgleichung.* Diese erhalten wir aus der folgenden LAGRANGE-Gleichung, die der Variation von $\psi^*$ entspricht:

$$\frac{\delta \Lambda}{\delta \psi^*} = \frac{\partial \Lambda}{\partial \psi^*} - \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \psi_i^*}\right)_{,i}. \tag{19}$$

Bei Verwendung der LORENTZ-Konvention $A^i$, $i=0$ ergibt sich:

$$\psi^i{}_{,i} - 2\alpha A_i \psi^i + \alpha^2 A_i A^i \psi + \varepsilon \psi = 0. \tag{20}$$

Diese Bewegungsgleichung ist bei Verwendung der obigen Werte für die Konstanten identisch mit der KLEIN-GORDON-Gleichung. Durch Übergang zur relativistischen Mechanik vermöge der Beziehung:

$$\psi = Z e^{\frac{i}{\hbar} S}, \tag{21}$$

wobei $S$ die Wirkungs- und $Z$ die Amplitudenfunktion bedeuten, und des Grenzüberganges $\hbar \to 0$ erhält man in bekannter Weise die zugehörige HAMILTON-JAKOBIsche Gleichung. Wegen der kovarianten Schreibweise bezieht sich (20) auf die Bewegung skalarer Materie in einem elektromagnetischen und Gravitationsfeld. In bekannter Weise folgt nun sofort aus (20) die Kontinuitätsgleichung $J^i$, $i=0$, wobei für die Stromdichte $J_i$ gilt ($f$ ist ein konstanter Faktor):

$$J_i = f\left[(\psi_i \psi^* - \psi_i^* \psi) - 2\alpha A_i \psi \psi^*\right]. \tag{22}$$

Im quantenmechanischen Fall hat dieser Faktor den Wert $\hbar/2im_0$. Nebenbei bemerken wir noch dazu, daß durch Übergang zur relativistischen Mechanik entsprechend (21) aus (22) die folgende Relation resultiert:

$$\varrho^W = \varrho_0^W \frac{dt}{d\tau} = \frac{\varrho_0^W}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \tag{23}$$

wenn man $\varrho^W$ als Wahrscheinlichkeitsdichte und $\varrho_0^W = \psi \psi^*$ als invariante Ruh-Wahrscheinlichkeitsdichte deutet. Der Formel (23) entspricht im Falle stationärer Zustände bekanntlich die quantentheoretische Relation:

$$\varrho^W = \varrho_0^W \frac{E - V}{E_0}. \tag{24}$$

Der häufig diskutierte Faktor $(E-V)/E_0$ muß also notwendigerweise auftreten, da $\varrho^W$ keine Invariante, dagegen $\varrho_0^W = \psi\psi^*$ invariant ist.

Die Beziehung (23) entspricht der Interpretation von (24) durch PAULI und WEISSKOPF[12], wonach es nur sinnvoll ist, $J_i$ mit der Ladung, nicht aber mit der Masse zu verknüpfen, denn (23) ist bis auf einen konstanten Faktor die Transformationsformel für die Ladungsdichte, nicht

[12] PAULI, W., u. V. WEISSKOPF: Helv. phys. Acta **7**, 709 (1934).

aber für die Massendichte. Die Ursache dafür liegt bekanntlich darin, daß sich die Massendichte aus dem Energietensor, nicht aber aus einem Vierervektor herleitet.

*b) Elektromagnetische Feldgleichungen.* Aus der LAGRANGE-Gleichung

$$\frac{\delta \Lambda}{\delta A_\mu} = \frac{\partial \Lambda}{\partial A_\mu} - \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial A_{\mu\nu}}\right)_{,\nu} \tag{25}$$

ergeben sich diese unmittelbar durch Differentiation zu:

$$F^{\mu\nu}{}_{,\nu} = \frac{e}{c} J^\mu \frac{s^\mu}{c}. \tag{26}$$

Wegen der tensoriellen Formulierung gelten diese elektromagnetischen Feldgleichungen wiederum auch im Gravitationsfeld.

*c) Gravitationsgleichung und Energietensor.* Die Gravitationsfeldgleichung ist bereits durch (14) gegeben. Hier interessiert nun die explizite Form des Energietensors (15), gehörig zur LAGRANGE-Dichte (18). Durch Vergleich von (18) mit (11) folgt:

$$\beta v_i = k(\psi_i^* + \alpha A_i \psi^*), \quad u^i = \psi^i - \alpha A^i \psi, \quad \gamma = -\tfrac{1}{4}, \quad U_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta},$$
$$k \varepsilon \psi \psi^* = -4\Psi.$$

Bei Verwendung dieser Abkürzung folgt aus (15):

$$T_{ik} = E_{ik} + S_{ik}. \tag{27}$$

Dabei wurde eingeführt:

$$E_{ik} = F_{i\alpha} F^\alpha{}_k + \frac{g_{ik}}{4} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} \tag{28}$$

als elektromagnetischer Energietensor und

$$\left.\begin{aligned} S_{ik} = -\frac{1}{\lambda}\{&(\psi_i^* + \alpha A_i \psi^*)(\psi_k - \alpha A_k \psi) + \\ &+ (\psi_k^* + \alpha A_k \psi^*)(\psi_i - \alpha A_i \psi) - \\ &- g_{ik}[(\psi_\alpha^* + \alpha A_\alpha \psi^*)(\psi^\alpha - \alpha A^\alpha \psi) - \varepsilon \psi \psi^*]\} \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

als mechanisch-elektromagnetischer Energietensor.

Der Erhaltungssatz (16) bedeutet in der nichtfeldmäßigen Darstellung der Materie das System der Bewegungsgleichungen des Kontinuums. In der feldmäßigen Darstellung dagegen ergibt (16) keine neue Beziehung für die Bewegung, sondern ist bei Verwendung der Feldgleichungen (20) und (26) von selbst erfüllt:

$$T^{ik}{}_{,k} = E^{ik}{}_{,k} + S^{ik}{}_{,k} = 0, \tag{30}$$

wie man durch einfaches Ausrechnen zeigen kann. Es ergibt sich nämlich:

$$E^{ik}{}_{,k} = F^{ik} \frac{s_k}{c}, \qquad S^{ik}{}_{,k} = -F^{ik} \frac{s_k}{c} \quad \text{mit} \quad s_k = e J_k.$$

## § 5. Diskussion des Energietensors und Übergang zur relativistischen Mechanik

Der Energietensor weist bekanntlich folgende Struktur auf:

$$(T_{ik}) = \begin{pmatrix} \sigma & | -ic\mathfrak{g} \\ - & | \\ -\frac{i}{c}\mathfrak{S} & | \quad w \end{pmatrix}.$$

Die Diskussion des Spannungsanteils $\sigma$ soll nicht weiter durchgeführt werden. Wegen der Symmetrie des Energietensors, die ja gleichbedeutend ist mit der Erfüllung des Drehimpuls-Schwerpunkt-Erhaltungssatzes, bleibt hier also die Impulsdichte $\mathfrak{g}$ und die Energiedichte $w$ zu untersuchen. Die elektromagnetischen Anteile $\mathfrak{g}^E$ und $w^E$ sind aus der Elektrodynamik bekannt. Für die mechanischen Anteile $\mathfrak{g}^s$ und $w^S$ erhält man ohne Schwierigkeiten aus (29):

$$\left.\begin{aligned} g_i^s = \frac{1}{ic\lambda}\{&(\psi_i^* + \alpha A_i\psi^*)(\psi_4 - \alpha A_4\psi) + \\ &+ (\psi_4^* + \alpha A_4\psi^*)(\psi_i - \alpha A_i\psi) - \\ &- g_{i4}[(\psi_\alpha^* + \alpha A_\alpha\psi^*)(\psi^\alpha - \alpha A^\alpha\psi) - \varepsilon\psi\psi^*]\}, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

$$\left.\begin{aligned} w^s = \frac{1}{\lambda}\{&g_{44}[(\psi_\alpha^* + \alpha A_\alpha\psi^*)(\psi^\alpha - \alpha A^\alpha\psi) - \varepsilon\psi\psi^*] - \\ &- 2(\psi_4^* + \alpha A_4\psi^*)(\psi_4 - \alpha A_4\psi)\}. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Im Falle euklidischer Metrik spezialisiert sich (32) auf den Term:

$$\left.\begin{aligned} w^s = \frac{1}{\lambda}\Bigg\{&\sum_{i=1}^{3}(\psi_i^* + \alpha A_i\psi^*)(\psi_i - \alpha A_i\psi) - \\ &- (\psi_4^* + \alpha A_4\psi^*)(\psi_4 - \alpha A_4\psi) - \varepsilon\psi\psi^*\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Durch Vergleich von (22) und (31) erkennt man deutlich, daß, abgesehen von einem Proportionalitätsfaktor, Stromdichte und Impulsdichte verschiedene physikalische Größen sind.

Führen wir nun den Energietensor $S_{ik}$ (29) vermöge der Relation (21), die bei Berücksichtigung der aus (22) folgenden Beziehung

$$m_0 q_i = S_i - \frac{e}{c}A_i \qquad \left(S_i = \frac{\partial S}{\partial x^i}\right) \tag{34}$$

die Identität $\frac{\psi_i}{\psi} - \alpha A_i = \frac{Z_i}{Z} + \frac{i m_0}{\hbar} q_i$ liefert, in die relativistische Mechanik über, so erhalten wir, wenn wir für $\lambda$ den oben angegebenen

Wert wählen:

$$\left.\begin{aligned} S_{ik} = \frac{\hbar^2 (\psi\psi^*)}{2m_0}\Big\{ g_{ik}\Big[\Big(\frac{Z_\alpha}{Z} - \frac{i m_0}{\hbar} q_\alpha\Big)\Big(\frac{Z^\alpha}{Z} + \frac{i m_0}{\hbar} q^\alpha\Big) - \varepsilon\Big] - \\ - \Big(\frac{Z_i}{Z} - \frac{i m_0}{\hbar} q_i\Big)\Big(\frac{Z_k}{Z} + \frac{i m_0}{\hbar} q_k\Big) - \\ - \Big(\frac{Z_k}{Z} - \frac{i m_0}{\hbar} q_k\Big)\Big(\frac{Z_i}{Z} + \frac{i m_0}{\hbar} q_i\Big)\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Der Grenzübergang $\hbar \to 0$ ergibt bei Beachtung von $q_i q^i = -c^2$:

$$S_{ik} = -m_0 (\psi\psi^*) q_i q_k, \quad S_{44} = (m_0 \psi\psi^*) c^2 \Big(\frac{dt}{d\tau}\Big)^2 = \mu_0 c^2 \Big(\frac{dt}{d\tau}\Big)^2 = \mu c^2. \quad (36)$$

Man hat also in dieser Betrachtung $m_0 \psi\psi^* = \mu_0$ als Ruhmassendichte zu deuten. Somit ergibt sich für $S_{ik} = -\mu_0 q_i q_k$ der kinetische Energietensor $M_{ik}$. Warum bei der nichtfeldmäßigen Beschreibung der Materie das Variationsprinzip ohne Zusatzpostulate bei Wahl der herkömmlichen Lagrange-Dichte (8) nicht zum Ziel führt, erkennen wir nun leicht, indem wir denselben Grenzübergang in dem zu (18) gehörigen Ausdruck für $\Lambda_{ik}$ durchführen. Durch analoge Rechnung resultiert:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_{ik} &= \frac{R_{ik}}{2\varkappa} - \frac{1}{4} F_{ij} F_k^j - \varkappa \mu_0 \Big[q_i q_k + \frac{g_{ik}}{4} c^2\Big] \\ &= \frac{R_{ik}}{2\varkappa} - \frac{1}{2}\Big[\frac{1}{2} F_{ij} F_k^j - \Big(M_{ik} - \frac{M g_{ik}}{4}\Big)\Big]. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Vergleicht man (37) mit (8), so sieht man, daß die Lagrange-Dichte (8) in bezug auf den mechanischen Anteil eigentlich nicht korrekt ist, sofern man die Richtigkeit des einheitlichen Variationsprinzips mit der Lagrange-Dichte (18) anerkennt. Durch entsprechende Korrektur des mechanischen Anteils werden natürlich die anderen früher herausgestellten Unzulänglichkeiten nicht behoben.

Herrn Prof. Dr. Falkenhagen danke ich herzlichst für die Möglichkeit, an seinem Institut die in dieser Arbeit behandelten Probleme zu untersuchen.

Dr. E. Schmutzer, Rostock,
Institut für Theoretische Physik der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 489–512 (1955)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

# Der Entladungsmechanismus im argongefüllten Proportionalzählrohr

Von

Klaus Schütt

Mit 22 Figuren im Text

*(Eingegangen am 5. September 1955)*

## A. Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt den Mechanismus der Entladung in einem mit reinem Argon gefüllten Proportionalzählrohr, sowie den Einfluß geringer Sauerstoff- und Stickstoffzusätze auf die Entladung.

Es sollten dabei außer der Messung von Multiplikationsfaktoren und Impulsgrößenverteilungen auch noch die Vorgänge im Zählrohr erfaßt werden, die mit der Wanderung der in der Entladung entstandenen positiven Ionen zusammenhängen, sowie die Sekundäreffekte bei der Neutralisation dieser Ionen an der Zählrohrkathode ($\gamma$-Prozeß).

Die Untersuchungen erstreckten sich auf

a) Multiplikationsfaktoren,
b) Impulsgrößenverteilungen,
c) Ionenbeweglichkeiten und Umladungseffekte,
d) Wirkungsgrad für $\gamma$-Prozesse,
e) Einsatz der selbständigen Entladung.

## B. Apparatur

Das Zählrohr (Fig. 1) bestand aus Glas. Als Kathode diente eine im Hochvakuum aufgedampfte Nickelschicht. Der Zähldraht hatte einen Durchmesser von 0,48 mm und bestand ebenfalls aus Nickel.

Er wurde durch eine Stahlfeder gespannt. Die in das Innere des Zählrohres ragenden Glasstutzen sollten ein Bedampfen weiter außen liegender Zählrohrteile und damit einen Kurzschluß zwischen Anode und Kathode verhindern. Durch ihren gegenseitigen Abstand wurde gleichzeitig das wirksame Volumen des Zählrohres festgelegt. Durch ein Platinröhrchen von 4 cm Länge und 0,2 cm Durchmesser konnten in axialer Richtung $\alpha$-Teilchen in das Zählrohr geschossen werden. Das Platinröhrchen war am oberen Ende durch eine aufgeschmolzene Glasfolie abgeschlossen. Am unteren Ende saß eine Platinblende von 0,5 mm Durchmesser. Der mit Th B aktivierte Präparatstift befand sich stets 0,2 cm vor der Glasfolie. Die Halterung des Präparatstiftes konnte mit

einem Schliff auf den Einschußstutzen aufgesetzt werden. Die Glasfolie hatte ein Luftäquivalent von 4,5 cm (0° C, 760 Torr). Es wurde aus dem Reichweiteverlust von Th C′ α-Teilchen ermittelt.

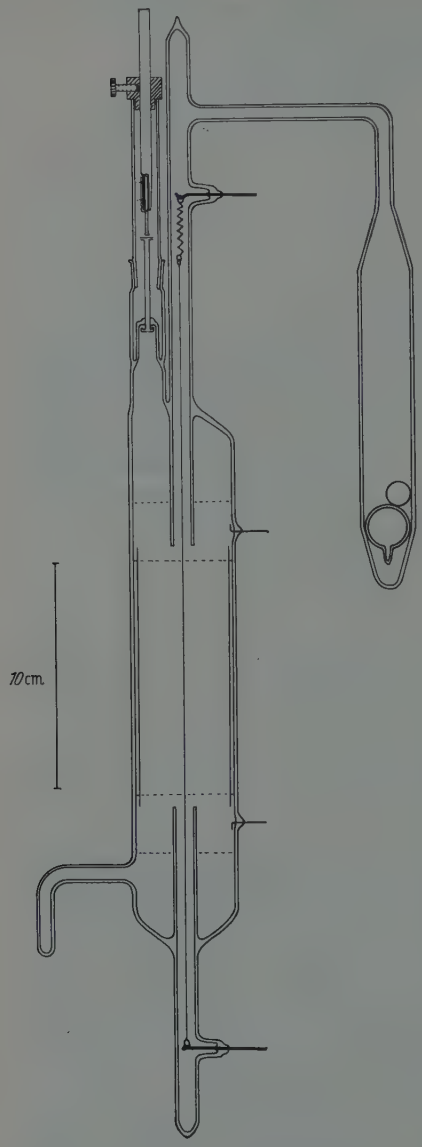


Fig. 1. Zählrohr mit Gasbehälter

Da es bei den Messungen auf hohe Reinheit der Gasfüllung ankam, wurde das Zählrohr vor jeder Füllung bei etwa 350° C gründlich ausgeheizt und das verwendete Argon zur Reinigung tagelang in einem thermischen Kreislauf über heiße Calciumspäne geleitet. Die Sauerstoff bzw. Stickstoffzusätze wurden in kleine Glaskölbchen abgefüllt und in einem gesonderten Glasbehälter an das Zählrohr angeschmolzen (siehe Fig. 1). Die Gaskölbchen wurden vor ihrer Füllung stets bei mindestens 400° C ausgeheizt, um eine spätere erneute Gasabgabe beim Ausheizen des Systems Zählrohr + Gasbehälter zu verhindern. Die Kölbchen konnten mit kleinen magnetisch gehobenen Stahlkugeln zertrümmert werden. Es wurden zum Teil bis zu vier derartige Zusatzbehälter an das Zählrohr angeschmolzen, um ohne erneute Argonfüllung den Einfluß verschiedener Sauerstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen in einer Meßserie untersuchen zu können. Die Volumina der Gaskölbchen waren dabei so gewählt, daß sich nach ihrer Zertrümmerung der Gesamtdruck im Zählrohr um nie mehr als $\pm 1$ Torr veränderte.

Der verwendete Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat dargestellt. Der Stickstoff wurde aus Natriumazid gewonnen. Sowohl die Füllung der Gaskölbchen als auch die des Zählrohres erfolgte unter sauberen hochvakuumtechnischen Bedingungen.

Die gesamte Hochvakuumapparatur bestand aus Glas. Das Zählrohr bzw. die Gaskölbchen wurden zur Füllung stets hinter einer mit flüssiger Luft beschickten Kühlfalle angeschmolzen.

Fig. 2 zeigt ein Blockschema der Meßanordnung. Die Zählrohrimpulse wurden über einen Vorverstärker (*VV*) auf einen mit einmaliger Zeitablenkung arbeitenden Kathodenstrahloszillograph gegeben und photographiert.

Die Auslösung des Oszillographen (Horizontalablenkung *HA* und Helltastung *HT* des Elektronenstrahles) erfolgte mit dem Univibrator (*UV*). Zur Zeitmarkengebung konnte in der Mischstufe (*MSt*) der Helltastimpuls mit den Impulsen eines Quarzoszillators (*QO*) moduliert werden. Mit dem Zählwerk (*ZW*) und vorgeschaltetem Untersetzer (*U*) wurden die Impulse gezählt. Die Eichanlage (*EA*) diente zur Ladungseichung des Verstärkers. Die Eichimpulse konnten in ihrer Form den Zählrohrimpulsen weitgehend angepaßt werden. Der Impulsgenerator (*IG*) wurde für die in Abschnitt C zu besprechende Schwärzungseichung benötigt. Er diente lediglich zum Anstoßen des Univibrators.

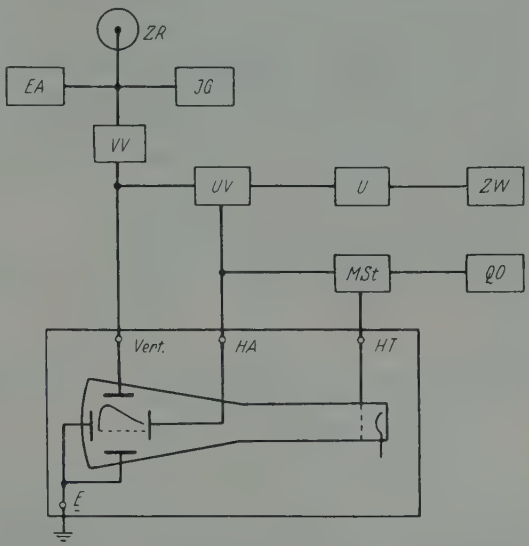



Fig. 2. Blockschema der Meßanordnung. *ZR* Zählrohr, *EA* Eichanlage, *IG* Impulsgenerator, *VV* Vorverstärker, *UV* Univibrator, *U* Untersetzer, *ZW* Zählwerk, *MSt* Mischstufe, *QO* Quarzoszillator, *Vert* Vertikaleingang des Oszillographen, *HA* Horizontalablenkung, *HT* Helltastung, *E* Erde

## C. Meßmethode und Auswertung der Messungen

Zum besseren Verständnis der weiter unten gezeigten Aufnahmen von Zählrohrimpulsen sollen zunächst einige allgemeine Betrachtungen durchgeführt werden über den zeitlichen Verlauf des Zählrohrimpulses bei einer Entladung.

Wenn man ein Zählrohr mit einem unendlich hohen Ableitwiderstand betreibt, so erhält man den in Fig. 3 gezeigten Spannungsverlauf des Zähldrahtes.

Wegen der zylindrischen Geometrie des Zählrohres und dem daraus resultierenden inhomogenen elektrischen Feld erfolgt eine Stoßionisation

durch Elektronen erst im Gebiet hoher elektrischer Feldstärke dicht am Zähldraht. Die bei dem Prozeß der Lawinenbildung freigemachten Elektronen sind wegen ihrer großen Beweglichkeit nach einer Zeit von einigen $10^{-7}$ sec auf dem Zähldraht gesammelt. Während dieser Zeit haben sich die positiven Ionen wegen der etwa um den Faktor $10^{-3}$ kleineren Beweglichkeit gegenüber Elektronen praktisch noch nicht von ihrem Entstehungsort in Richtung auf die Zählrohrwand fortbewegt. Diese dicht vor dem Zähldraht sich befindende positive Raumladung bindet den weitaus größten Teil aller auf dem Draht angekommenen Elektronen und verhindert so eine Potentialänderung des Zähldrahtes. Erst durch das Abwandern dieser positiven Raumladung werden auch die Elektronen frei und vermögen das Drahtpotential zu ändern.

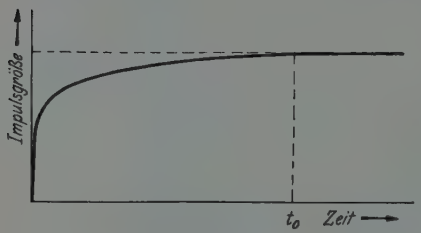



Fig. 3. Verlauf des Zählrohrimpulses bei unendlich großem Ableitwiderstand

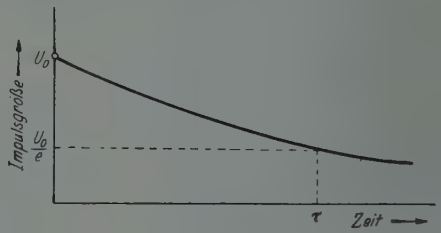



Fig. 4. *RC*-Einfluß

Der Zählrohrimpuls entsteht also zum überwiegenden Teil (zu mehr als 99%) durch das Abwandern der dicht vor dem Zähldraht entstandenen positiven Ionen. (Mehr als die Hälfte aller Ionen entsteht auf der letzten mittleren freien Weglänge vor dem Zähldraht.) Nach der Zeit $t_0$ seien die positiven Ionen an der Kathode angekommen. Die Impulsgröße hat dann ihren maximalen Wert erreicht.

In der Praxis hat man es jedoch stets mit endlichen Werten des Zählrohr-Ableitwiderstandes zu tun, so daß dann die Impulsformen von dem Verlauf in Fig. 3 mehr oder weniger stark abweichen. Die zum Nachweis der Impulse notwendige elektronische Verstärkung verursacht im allgemeinen ebenfalls eine gegenüber Fig. 3 veränderte Impulsform. Bringt man z.B. den Eingang eines *RC*-Verstärkers zur Zeit $t=0$ auf das Potential $U_0$, so erhält man am Ausgang des Verstärkers den in Fig. 4 gezeigten exponentiellen Abfall gemäß

$$U = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{R \cdot C}\right).$$

Nach der Zeit $\tau = RC$ ist das Potential auf $1/e$ des Anfangswertes abgesunken. Das bedeutet aber, daß bis zur Zeit $t_0$ bereits ein merklicher Abfall durch die über den Zählrohr-Ableitwiderstand und die Gitterableitwiderstände im Verstärker erfolgende Entladung auftreten kann.

Nur für den Fall $\tau \gg t_0$ ist dieser Einfluß vernachlässigbar klein. Die dann erreichte formgetreue Widergabe der Zählrohrimpulse geht jedoch auf Kosten des Auflösungsvermögens der Meßanordnung. Die Größe $\tau = RC$ bezeichnet man als die Zeitkonstante der Anlage.

Die beobachteten Impulsformen resultieren also aus der Überlagerung der in Fig. 3 und 4 gezeigten Einflüsse. In Fig. 5 sind einige Impulsformen für verschiedene $RC$-Werte aufgezeichnet (verschieden starke Differenzierung).

Die Messungen unterteilten sich in zwei Gruppen und zwar wurden

a) einzelne Impulse photographiert und

b) eine Vielzahl von Impulsen (mehrere Tausend) photographiert.

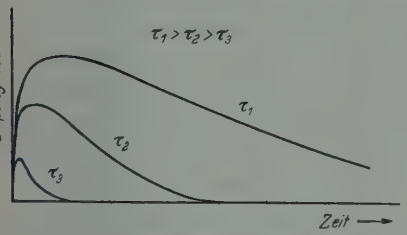



Fig. 5. Zählrohrimpulse für verschiedene $\tau$-Werte

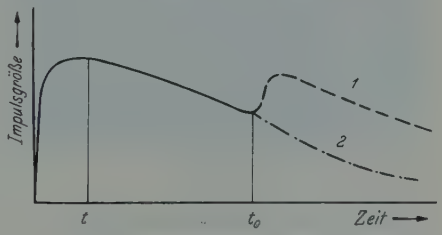



Fig. 6. Zur Deutung der möglichen Impulsformen

Zu a). Die Einzelimpulse ergaben einen Aufschluß über die Beweglichkeiten der positiven Ionen und damit über die Ionenarten, über Umladungseffekte und über den Wirkungsgrad für $\gamma$-Prozesse. Fig. 6 zeigt die möglichen Effekte. Nach der Zeit $t_0$ seien die Ionen an der Kathode angekommen. Aus dieser Laufzeit kann man die Ionenbeweglichkeit ermitteln. Lösen die Ionen bei der Neutralisation an der Kathode Elektronen aus ($\gamma$-Prozeß), so kann ein Nachimpuls entstehen (Kurve *1*).

Aus der Größe des Nachimpulses kann man eine Aussage über den Wirkungsgrad des $\gamma$-Prozesses machen. Werden dagegen keine oder nur sehr wenige Elektronen ausgelöst, so erhält man ab $t_0$ den nur noch durch die Zeitkonstante der Anlage bedingten exponentiellen Abfall der Kurve *2*. Die Ankunft der Ionen an der Kathode macht sich also im einen Fall in einem Nachimpuls bemerkbar, während im anderen Fall ein deutlicher Knick im Kurvenverlauf auftritt.

Betrachtet man nur den ersten Teil des Impulses bis zur Zeit $t$ und streckt dieses Stück über den ganzen Leuchtschirm der Oszillographenröhre, so erhält man die Impulsformen zu b), aus denen die Multiplikationsfaktoren und die Impulsgrößenverteilungen gewonnen wurden (Fig. *7*).

Die Zählrohrimpulse schwanken in ihrer Größe. Photographiert man nun mehrere Tausend Impulse übereinander, so erhält man auf dem Negativ verschieden starke Schwärzungen, je nach der Zahl der Impulse

mit einer bestimmten Größe. Wird dieses Negativ in der in Fig. 7 durch den Pfeil gekennzeichneten Richtung photometriert, so erhält man in der Photometerkurve die differentielle Impulsgrößenverteilung (Fig. 8).

Das Maximum der Verteilungskurve entspricht der wahrscheinlichsten Impulsgröße $H$. Wie bereits in Abschnitt B erwähnt, konnten mit der Eichanlage bekannte Ladungsmengen $Q$ auf den Zähldraht influenziert werden. Diese Eichimpulse zeigt Fig. 9.

Fig. 7. Impulsgrößenverteilung von 4700 Zählrohrimpulsen. (Der Pfeil kennzeichnet die Stelle, an der das Negativ photometriert wurde)

Aus dem entsprechenden Photogramm konnte die zur wahrscheinlichsten Impulsgröße gehörende auf dem Zähldraht angekommene Ladung $Q_D$ entnommen werden. Mit der berechneten Primärionisation $Q_P$ durch das $\alpha$-Teilchen ließ sich der Multiplikationsfaktor $M$ als Verhältnis von $Q_D$ zu $Q_P$ ermitteln: $M = Q_D/Q_P$.

In der Photometerkurve (Fig. 8) stellt die Ordinate ein Maß dar für die Zahl der Impulse mit einer bestimmten Größe. Um die Impulsgrößenverteilung quantitativ auswerten zu können, muß man den Zusammenhang zwischen der Impulszahl und dem zugehörigen Galvanometerausschlag kennen. Zu diesem Zweck wurde eine Eichung folgendermaßen durchgeführt:

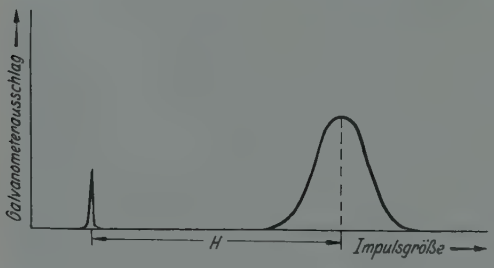



Fig. 8. Photometrierte Impulsgrößenverteilung

Mit dem Impulsgenerator (s. Fig. 2) wurde der Kathodenstrahloszillograph derart ausgelöst, daß lediglich eine Horizontalablenkung des Elektronenstrahles unter gleichzeitiger Hellsteuerung erfolgte. Jeder Impuls des Generators äußerte sich also in einer stets an der gleichen Stelle erscheinenden horizontalen Linie auf der BRAUNschen Röhre. Je nach der Zahl der Impulse erhielt man somit auf dem Negativ horizontale Linien unterschiedlicher Schwärzung und aus dem entsprechenden Photogramm den zu der jeweiligen Impulszahl gehörenden Galvanometerausschlag.

Bei der Aufnahme einer Impulsgrößenverteilung haben nun alle Teile des Bildes die gleiche Belichtungszeit, nämlich die Zeit, während der der Kameraverschluß geöffnet ist. Die Impulszahlen und damit die

Lichtintensitäten sind dagegen von Ort zu Ort verschieden, d.h. die Frequenz, mit der die Impulse aufeinander folgen, ist von Ort zu Ort verschieden. Bei der Eichung mußte deshalb die Belichtungszeit ebenfalls konstant gleich derjenigen bei der Aufnahme der Impulsgrößenverteilung gehalten werden. Durch Veränderung der Impulsfrequenz konnten dann während der gleichen Belichtungszeit verschieden viele Impulse photographiert werden. Lediglich in der Frequenz der Impulse konnte keine Übereinstimmung erzielt werden, da die Aufeinanderfolge der Zählrohrimpulse durch den statistischen Zerfall des Th B-Präparates bedingt war, während die von dem Impulsgenerator gelieferten Eichimpulse eine regelmäßige Aufeinanderfolge hatten. Es wurde bei konstanter Impulszahl eine Frequenzabhängigkeit der bewirkten Schwärzung festgestellt. Dieser Einfluß war jedoch in seiner Auswirkung auf die Impulsgrößenverteilung zu vernachlässigen.

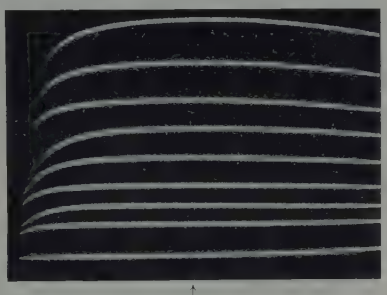


Fig. 9. Eichimpulse zur Ladungseichung. (Der Pfeil kennzeichnet die Stelle, an der das Negativ photometriert wurde)

Mit der in Fig. 10 gezeigten Eichkurve konnten dann die Galvanometerausschläge der photometrierten Impulsgrößenverteilung in Impulszahlen umgewandelt werden. Eine solche Eichung wurde für *jede* aufgenommene Impulsgrößenverteilung durchgeführt.

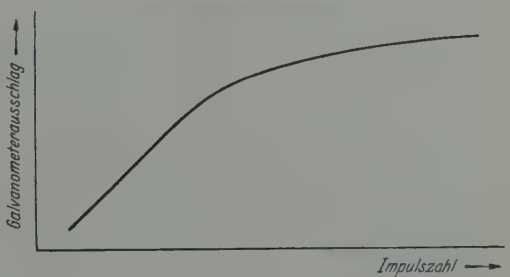



Fig. 10. Eichkurve zur Auswertung einer Impulsgrößenverteilung

Die Breite der Verteilungskurve, bei der die Impulszahl auf die Hälfte des Wertes im Maximum abgesunken war, wurde als Maß für die Impulsgrößenschwankung verwendet (Halbwertsbreite $B_H$). Je nach der Stärke der Schwankung mußten verschieden viele Impulse photographiert werden, um eine kontinuierliche Schwärzung und damit eine stetige Verteilungskurve zu erhalten. Andererseits war die Impulszahl nach oben begrenzt, weil für eine zuverlässige Photometrierung die Schwärzung im Maximum der Verteilungskurve nicht zu stark werden durfte. Diese beiden Bedingungen wurden durch entsprechende Helligkeiten der einzelnen Impulse erfüllt.

## D. Einzeleffekte

### *a) Multiplikationsfaktoren*

Schießt man in ein Zählrohr im Abstand $r_0$ von der Zähldrahtachse ein ionisierendes Teilchen ein, so können die freigemachten Elektronen auf ihrem Weg zum Zähldraht ebenfalls Gasatome ionisieren und eine Lawinenbildung einleiten. Die Zahl der auf dem Wegelement $dr$ neu gebildeten Ionenpaare wird beschrieben durch

$$dN = \alpha N\, dr.$$

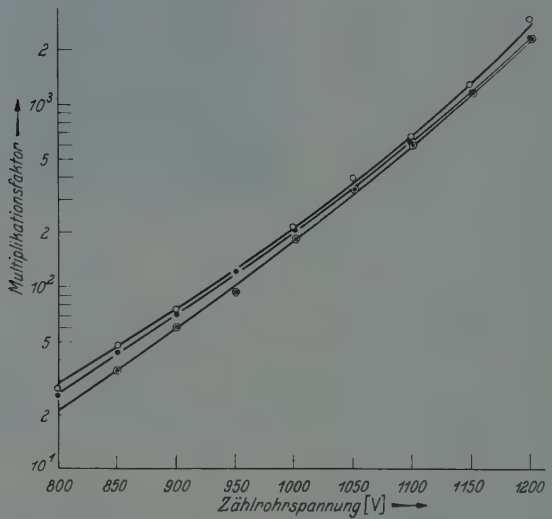



Fig. 11. Änderung des Multiplikationsfaktors bei Zugabe von Sauerstoff zum Argon. (Kreise: 100% Argon; Punkte: 99,6% A, 0,4% $O_2$; gefüllte Kreise: 99,2% A; 0,8% $O_2$.) $p = 80$ Torr

$\alpha$ wird als der erste TOWNSEND-Koeffizient bezeichnet. Er ist abhängig von der Gasart, dem Gasdruck und der Feldstärke. Sind $N_0$ primäre Elektronen vorhanden, so kommen auf dem Draht insgesamt

$$N_D = N_0 \exp \int_{r_0}^{r_D} \alpha\, dr$$

Elektronen an. Als Multiplikationsfaktor bezeichnet man nun das Verhältnis

$$M = \frac{N_D}{N_0} = \exp \int_{r_0}^{r_D} \alpha\, dr. \qquad (1)$$

$N_D$ wurde gemessen, während die Anzahl der von dem $\alpha$-Teilchen erzeugten Ionenpaare nach Umrechnung aller zurückgelegten Wege auf Luft aus der integrierten BRAGGschen Kurve erhalten wurde (STETTER[1]).

[1] STETTER, G.: Z. Physik **120**, 639 (1943).

In Fig. 11 und 12 ist der Multiplikationsfaktor als Funktion der Zählrohrspannung für die Argon—Sauerstoff- bzw. Argon—Stickstoff-Füllungen aufgetragen. Es zeigt sich, daß sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffzusätze zum Argon eine Verkleinerung des Multiplikationsfaktors bewirken.

Diesen Einfluß eines molekularen Zusatzes zum atomaren Edelgas kann man folgendermaßen deuten:

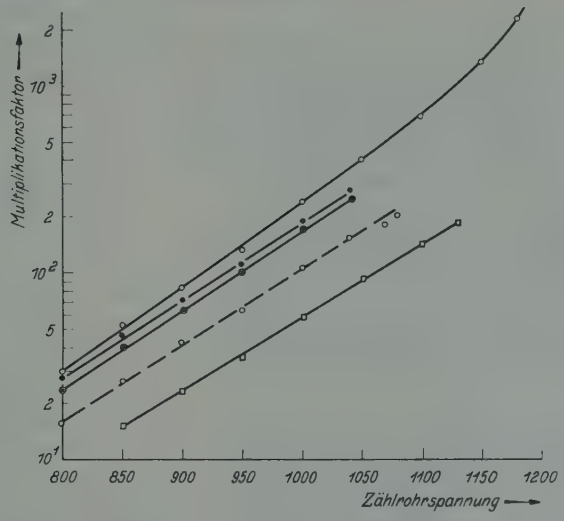



Fig. 12. Änderung des Multiplikationsfaktors bei Zugabe von Stickstoff zum Argon. (Kreise, ausgezogene Kurve: 100% Argon; Punkte: 99,6% A, 0,4% $N_2$; gefüllte Kreise: 99,3% A, 0,7% $N_2$; Kreise, gestrichelte Kurve: 97,8% A, 2,2% $N_2$; Quadrate: 95% A, 5% $N_2$.) $p = 80$ Torr

Das niedrigste Anregungsniveau der Argonatome liegt bei 11,5 eV. So lange also die Energie der Elektronen unter dieser niedrigsten Anregungsenergie liegt, erfolgen die Stöße der Elektronen mit den Argonatomen vollkommen elastisch. Die Elektronen können also im elektrischen Feld bis zu 11,5 eV Energie aufnehmen, bevor überhaupt durch einen unelastischen Stoß eine wesentliche Energieabgabe möglich wird. Die mittlere Elektronenenergie ist in diesem Fall groß.

Im Gegensatz zu den Edelgasen besitzen molekulare Gase bereits sehr niedrige Anregungsniveaus. Die Elektronen können dann schon bei entsprechend niedrigeren Energien unelastische Stöße erleiden, d.h. die mittlere Elektronenenergie ist klein.

Hat man nun eine Mischung eines molekularen Gases mit einem Edelgas, so wird durch den molekularen Zusatz die mittlere Energie der Elektronen unter den zum reinen Edelgas gehörenden Wert herabgesetzt. Eine Herabsetzung der mittleren Elektronenenergie bewirkt aber in dem hier in Frage kommenden Energiebereich unter anderem auch eine

Verkleinerung des ersten TOWNSEND-Koeffizienten $\alpha$ und damit einen kleineren Multiplikationsfaktor gemäß (1). Da nach (1) $\alpha$ als Exponent einer $e$-Funktion in den Multiplikationsfaktor eingeht, können sich kleine Änderungen von $\alpha$ stark bemerkbar machen.

Bei den Argon—Sauerstoffmischungen kann zusätzlich zu diesem Effekt auch durch Anlagerung von Elektronen an Sauerstoffmoleküle die Impulsgröße verkleinert und damit ein kleinerer Multiplikationsfaktor vorgetäuscht werden. Diese Möglichkeit wird im nächsten Abschnitt eingehender diskutiert.

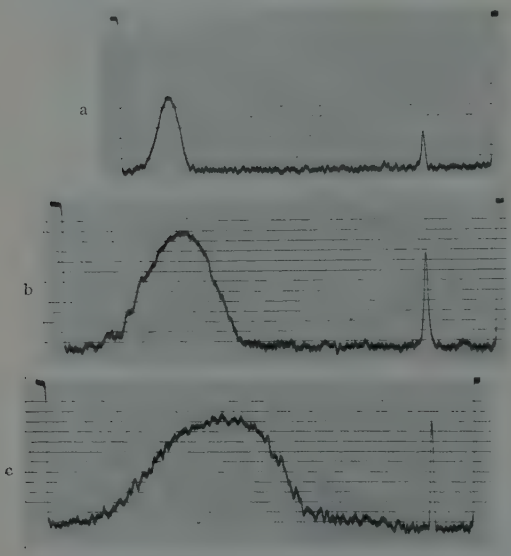



Fig. 13a—c. Photometrierte Impulsgrößenverteilungen. $U = 1100$ V. a) Reines Argon. b) 99,6% A; 0,4% $O_2$. c) 99,2% A; 0,8% $O_2$

*b) Impulsgrößenverteilungen*

Die Impulsgrößen eines Proportionalzählrohres sind stets gewissen Schwankungen unterworfen. Die Ursachen hierfür sind

1. Schwankungen in der Größe der durch eine monoenergetische Strahlung erzeugten Ionisation;
2. Schwankungen in der Größe der durch ein einzelnes Elektron bewirkten TOWNSEND-Lawine.

Wird, wie im vorliegenden Fall, die Ionisation durch $\alpha$-Teilchen erzeugt, die von außen in das Zählrohr eingeschossen werden und die nur einen Bruchteil ihrer gesamten Energie im wirksamen Zählvolumen umsetzen, so ergeben die Schwankungen im Energieverlust auf dem Weg bis zum wirksamen Zählvolumen eine zusätzliche Schwankung in der Größe der Ionisation und damit auch in der Impulsgröße.

Es wurden sowohl für reines Argon als auch für Argon—Sauerstoff- bzw. Argon—Stickstoffmischungen die Schwankungen der Impulsgrößen gemessen. Als Maß für die Schwankung diente die relative Halbwertsbreite, d.h. das Verhältnis von Halbwertsbreite $B_H$ zur wahrscheinlichsten Impulsgröße $H$.

Es zeigte sich, daß bereits ein Sauerstoffzusatz von 0,4% zum Argon eine erhebliche Verbreiterung der Impulsgrößenverteilung bewirkte. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt verstärkte sich dieser Effekt. Fig. 13

zeigt die photometrierten Impulsgrößenverteilungen für eine Zählrohrfüllung von 100% Argon, 99,6% Argon + 0,4% Sauerstoff und 99,2% Argon + 0,8% Sauerstoff.

Um zu entscheiden, ob diese zunehmende Schwankung der Impulsgrößen speziell an Sauerstoff gebunden ist oder nicht, wurden Messungen mit Stickstoffzusätzen durchgeführt. Die Stickstoffkonzentration wurde

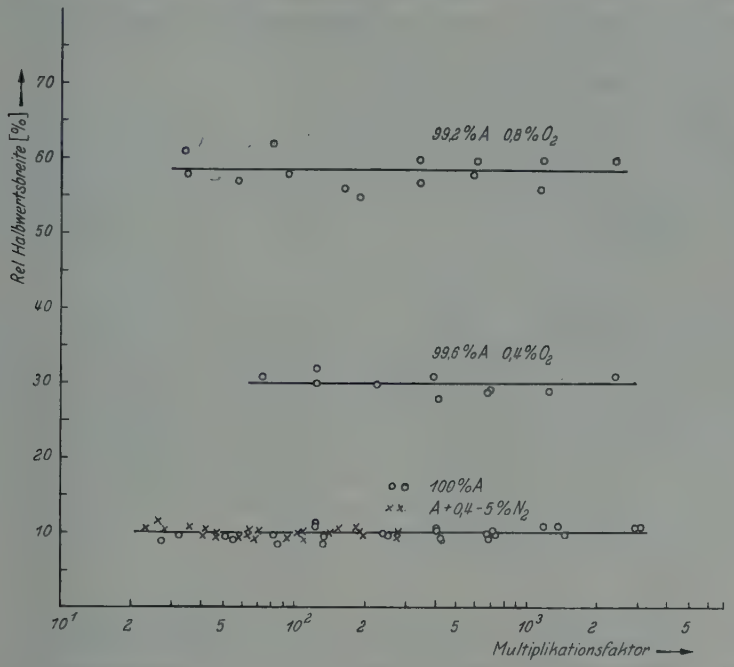



Fig. 14. Relative Halbwertsbreite für Argon-, Argon—Stickstoff- und Argon—Sauerstoff-Füllung. $p = 80$ Torr

dabei von 0,4 bis 5,0% variiert. Es ergab sich gegenüber der Argonfüllung keine nachweisbare Verbreiterung der Impulsgrößenverteilung. In Fig. 14 ist als Ergebnis die relative Halbwertsbreite über dem Multiplikationsfaktor für die untersuchten Gasmischungen aufgetragen.

Es ist anzunehmen, daß die Verbreiterung der Impulsgrößenverteilung bei den Argon—Sauerstoff-Füllungen zustande kommt durch Anlagerung von Elektronen der durch das $\alpha$-Teilchen bewirkten Ionisation an Sauerstoffmoleküle.

Wegen der etwa um den Faktor $10^{-3}$ kleineren Beweglichkeit von Ionen gegenüber Elektronen gelangen die durch Anlagerung entstandenen negativen Ionen erst einige $10^{-4}$ sec nach den nicht angelagerten Elektronen in den die Stoßionisation ermöglichenden Bereich hoher elektrischer Feldstärke dicht am Zähldraht. Der durch die nicht angelagerten Elektronen bewirkte Impuls hat aber nach dieser Zeit bereits

lange sein Maximum überschritten. Da die Messung der Impulsgrößen an dem im Maximum des Kurvenverlaufes vorliegenden horizontalen Stück vorgenommen wurde (s. Fig. 6 und 7) und dieses Maximum bereits nach einigen $10^{-5}$ sec erreicht wird, gehen die angelagerten Elektronen für die Messung der Impulsgröße verloren. Der nur durch die nicht angelagerten Elektronen bewirkte Zählrohrimpuls fällt daher kleiner aus. Unterliegt nun die Zahl der sich anlagernden Elektronen starken statistischen Schwankungen, so äußert sich dies in entsprechenden Schwankungen in der Zählrohrimpulsgröße.

Eine Abschätzung über die Zahl der durch Anlagerung verlorengehenden Elektronen ist nicht möglich, da die Anlagerungswahrscheinlichkeit stark abhängig ist von der Elektronenenergie. Für das im Zählrohr vorliegende inhomogene elektrische Feld kann jedoch keine Aussage über die Energieverteilung der Elektronen gemacht werden.

*c) Ionenbeweglichkeiten und Umladungseffekte*

Wenn ein positives Ion an einer Metallwand rekombiniert, so kann unter bestimmten Bedingungen außer dem zur Rekombination erforderlichen Elektron noch ein weiteres Elektron aus dem Metall herausgelöst werden. Bezeichnet man mit $\Phi$ die zur Ablösung eines Elektrons aus dem Metall notwendige Energie und mit $I$ die bei der Neutralisation des Ions freiwerdende Energie, so steht nach der Rekombination die Differenz dieser Energien $I - \Phi$ für weitere Arbeitsleistungen zur Verfügung. Ist $I - \Phi > \Phi$ d.h.

$$I > 2\Phi, \tag{2}$$

so ist energetisch die Voraussetzung für die Ablösung eines zweiten Elektrons erfüllt. Für die Edelgase und die allgemein üblichen Zählrohrkathoden trifft dies stets zu. Wenn also in einem Zählrohr die in der Entladung entstandenen positiven Ionen an der Zählrohrwand ankommen (einige $10^{-4}$ sec nach dem Primärimpuls), so kann durch Elektronennachlieferung ein Nachimpuls entstehen. Aus dem zeitlichen Abstand des Nachimpulses zum Primärimpuls läßt sich die Beweglichkeit $k$ der Ionen nach der Beziehung

$$k = \frac{(b^2 - a^2) \cdot \ln \frac{b}{a}}{2 U t} \tag{3}$$

ermitteln. ($a$ = Radius des Zähldrahtes; $b$ = Radius der Kathode; $U$ = Zählrohrspannung; $t$ = Ionenlaufzeit.)

Gl. (3) enthält folgende Voraussetzungen:

1. Der Entstehungsort der Ionen sei die Oberfläche des Zähldrahtes.

2. Die Beweglichkeit der Ionen sei unabhängig von $E/p$. $E$ = Feldstärke; $p$ = Gasdruck.

3. Die durch die positive Raumladung verursachte Feldverzerrung sei zu vernachlässigen.

4. In den zeitlichen Abstand des Nachimpulses zum Primärimpuls geht noch die Laufzeit der Elektronen von der Kathode zum Zähldraht ein. Diese sei gegenüber der Ionenlaufzeit ebenfalls zu vernachlässigen.

Zu 1. Mehr als die Hälfte aller Ionen entsteht auf der letzten mittleren freien Weglänge vor der Drahtoberfläche. Man kann daher dieses Stück vernachlässigen.

Zu 2. Auf dem weitaus größten Teil des von den Ionen zurückzulegenden Weges sind die $E/p$-Werte so klein, daß die Beweglichkeit als konstant angenommen werden kann. Dies bedeutet, daß die Driftgeschwindigkeit der Ionen klein ist gegenüber ihrer mittleren thermischen Geschwindigkeit. Die von einem Ion zwischen zwei Stößen im elektrischen Feld aufgenommene Energie ist klein im Vergleich mit $kT$ ($k$ = BOLTZMANN-Konstante, $T$ = abs. Temperatur). Nur ganz nah am Zähldraht ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt. Die dann auftretende Änderung der Beweglichkeit mit den $E/p$-Werten ist jedoch gering, so daß ihr Einfluß auf die gesamte Ionenlaufzeit vernachlässigt werden kann.

Zu 3. Die Größe der positiven Raumladung betrug maximal 3% der statischen Ladung des Zählrohres auf Grund seiner Kapazität. Sie kann daher ebenfalls vernachlässigt werden.

Zu 4. Wegen der etwa um den Faktor $10^3$ größeren Beweglichkeit von Elektronen gegenüber Ionen beträgt die Laufzeit der Elektronen nur etwa 1 μsec. Diese Zeit kann man gegenüber der Ionenlaufzeit von einigen $10^{-4}$ sec vernachlässigen.

Im folgenden sind alle Beweglichkeitswerte auf 0° C und 760 Torr reduziert und in der Einheit $cm^2\,V^{-1}\,sec^{-1}$ angegeben.

*1. Reines Argon.* Im reinen Argon traten stets Nachimpulse auf. Fig. 15 zeigt einige Aufnahmen von Zählrohrimpulsen. Mit wachsender Zählrohrspannung bilden sich die Nachimpulse immer stärker aus. Der Verlauf des ersten Nachimpulses zeigt einen deutlichen Knick.

Da die Form des Nachimpulses Aufschluß gibt über die zeitliche Verteilung der an der Kathode ankommenden positiven Ionen, bedeutet dies, daß eine Aufspaltung der Ionenwolke vorliegt, d.h. es müssen verschiedene Ionenarten vorhanden sein. Die Struktur des ersten Nachimpulses ließ sich um so besser auflösen — besonders im Hinblick auf die Ausmessung der Ionenlaufzeiten — je stärker man den Impuls differenzierte. Fig. 16 zeigt Aufnahmen bei gleicher Zählrohrspannung aber verschieden starker Differenzierung. Aus den Aufnahmen mit $RC = 10^{-5}$ sec kann man die Ionenlaufzeiten besonders gut entnehmen und damit die Ionenbeweglichkeiten berechnen. Es ergab sich für die

schnellen Ionen eine Beweglichkeit von $k_S = 1{,}81$ und für die langsamen Ionen eine Beweglichkeit von $k_L = 1{,}51$.

Um was handelt es sich nun bei den hier zunächst mit „schnell" und „langsam" bezeichneten Ionen? Vergleicht man zur Klärung dieser Frage die gefundenen Beweglichkeitswerte mit anderen experimentellen Ergebnissen und mit der Theorie, so ergibt sich folgendes:

Fig. 15. Zählrohrimpulse im reinen Argon, $p = 80$ Torr, $RC = 6 \cdot 10^{-4}$ sec, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec. a) $U = 1100$ V; b) $U = 1150$ V; c) $U = 1195$ V

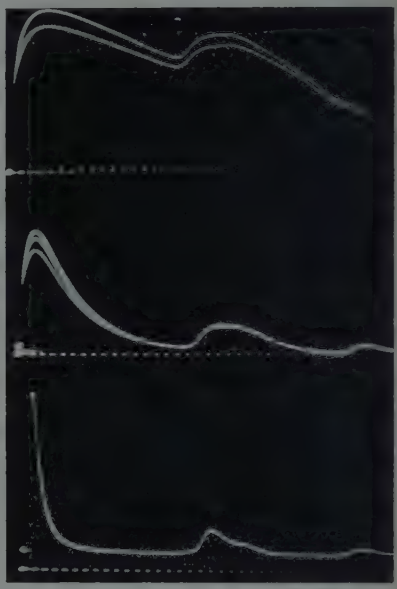



Fig. 16. Zählrohrimpulse im reinen Argon, $p = 80$ Torr, $U = 1150$ V, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec. a) $RC = 6 \cdot 10^{-4}$ sec; b) $RC = 1 \cdot 10^{-4}$ sec; c) $RC = 1 \cdot 10^{-5}$ sec

Eine von HOLSTEIN[2] stammende wellenmechanische Berechnung der Beweglichkeit von Argon-Atomionen in Argon führt auf den Wert 1,64.

HORNBECK[3] stellte in Argon Ionen mit der Beweglichkeit 1,63 fest und identifizierte sie als $A^+$.

BIONDI und CHANIN[4] fanden für Argon-Atomionen in Argon eine Beweglichkeit von 1,60.

Weiterhin ist aus zahlreichen Messungen von Ionenbeweglichkeiten bekannt, daß die langsamste Ionenart in einem Gas diejenige ist, deren Ionen am häufigsten mit den Gasmolekülen bzw. Gasatomen umladen. Diese Umladung erfolgt mit maximalem Wirkungsquerschnitt für Stoßpartner mit gleichem Ionisierungspotential, also z. B. für Ionen in ihrem

[2] HOLSTEIN, T.: J. Phys. Chem. **56**, 832 (1952).
[3] HORNBECK, J. A.: Phys. Rev. **84**, 615 (1951).
[4] BIONDI, M. A., u. L. M. CHANIN: Phys. Rev. **94**, 910 (1954).

Muttergas. Man spricht dann von einer Resonanzumladung. Bei der Resonanzumladung ist der Ladungstransport nicht mehr mit der Wanderung eines individuellen Teilchens verbunden, sondern es handelt sich dabei im wesentlichen lediglich um ein Weiterreichen der Ladung von einem Teilchen zum anderen. Im vorliegenden Fall würden also die Argon-Atomionen wegen dieser Resonanzumladung die kleinste Beweglichkeit haben.

Aus diesen Gründen werden die gefundenen langsamen Ionen als Argon-Atomionen $A^+$ identifiziert.

Ionenbeweglichkeiten in Argon von etwa 1,80 sind ebenfalls bekannt. So fand HORNBECK[3] außer Argon-Atomionen auch noch Ionen mit der Beweglichkeit 1,90 und identifizierte sie als Argon-Molekülionen $A_2^+$.

MUNSON und TYNDALL[5] fanden eine Beweglichkeit von 1,81. Sie hielten ihre Ionen für $A^+$, was jedoch auf Grund der neueren Messungen als überholt anzusehen ist.

Von LAUER[6] stammen Untersuchungen über die im argongefüllten Zählrohr auftretenden Nachimpulse. Er fand nur eine Ionenart mit der Beweglichkeit 1,81 und identifizierte sie auf Grund von HORNBECKs Ergebnissen als $A_2^+$.

Wir identifizieren daher die gefundenen schnellen Ionen als Argon-Molekülionen $A_2^+$.

Die Existenz von Edelgas-Molekülionen wurde zuerst von TÜXEN[7] nachgewiesen. Wie man inzwischen weiß, geht die Bildung der Molekülionen über einen Zweistufenprozeß[8, 9, 10]

$$\begin{aligned} A + e + E_{kin} &= A^* + e \\ A^* + A \qquad &= A_2^+ + e. \end{aligned}$$

Der für diesen Prozeß maßgebende angeregte Zustand A* des Argonatoms liegt bei 15,06 eV, d.h. 0,7 eV unter der Ionisierungsenergie[10]. Es ist anzunehmen, daß ein weiterer Bildungsprozeß über einen Dreierstoß zwischen zwei neutralen Atomen und einem Atomion geht[10].

HORNBECK und MOLNAR[10] haben ferner die Ausbeute an $A^+$ und $A_2^+$ in Abhängigkeit vom Gasdruck gemessen und festgestellt, daß mit zunehmendem Druck die Bildung von $A_2^+$ begünstigt wird.

Um eine weitere Stütze für die Deutung der Aufspaltung des ersten Nachimpulses und die Identifizierung der Ionen zu erhalten, wurden

[5] MUNSON, R. J., u. A. M. TYNDALL: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **177**, 187 (1940).

[6] LAUER, E. J.: J. Appl. Phys. **23**, 300 (1952).

[7] TÜXEN, O.: Z. Physik **103**, 463 (1936).

[8] ARNOT, F. L., u. M. B. M'EWEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **171**, 106 (1939).

[9] MEYEROTT, R.: Phys. Rev. **70**, 671 (1946).

[10] HORNBECK, J. A., u. J. P. MOLNAR: Phys. Rev. **84**, 621 (1951).

Messungen unter verschiedenen Argondrucken durchgeführt. Das Resultat zeigt Fig. 17. Man sieht deutlich, wie sich mit zunehmendem Druck das Verhältnis der Ausbeute an schnellen Ionen zu der Ausbeute an langsamen Ionen nach der Seite der schnellen Ionen verschiebt, also in der von HORNBECK und MOLNAR für $A^+$ und $A_2^+$ gefundenen Richtung*.

Aus den gemessenen Laufzeiten wurden wieder die Ionenbeweglichkeiten berechnet. Da allgemein $k \sim 1/p$ ist sollte sich eine Gerade ergeben, wenn man $1/k$ über $p$ aufträgt. Fig. 18 zeigt das Ergebnis.

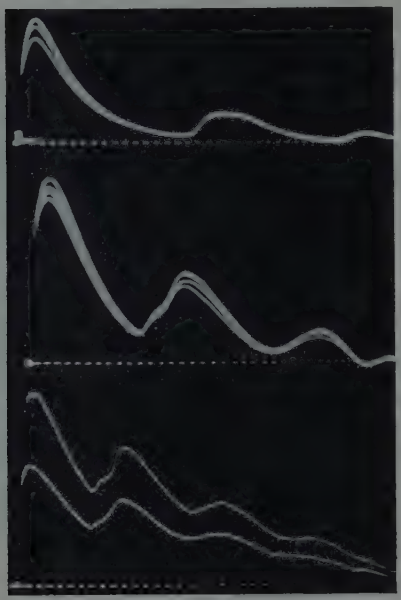



Fig. 17. Zählrohrimpulse im reinen Argon, $RC = 1 \cdot 10^{-4}$ sec, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec. a) $U = 1150$ V, $p = 80$ Torr, b) $U = 880$ V, $p = 40$ Torr, c) $U = 710$ V, $p = 21$ Torr

Die Umrechnung auf Normalbedingungen (0° C, 760 Torr) ergab

$$k_S = 1{,}81 \quad \text{d.h.} \quad A_2^+,$$

$$k_L = 1{,}51 \quad \text{d.h.} \quad A^+.$$

Im Gegensatz zu allen oben erwähnten Resultaten über die Beweglichkeit der $A_2^+$-Ionen in Argon haben BIONDI und CHANIN[11] in Argon außer den Atomionen $A^+$ nur noch Ionen der Beweglichkeit 2,65 gefunden. Sie fanden keine Ionen mit einer Beweglichkeit von etwa 1,80 und halten deshalb diese Ionen mit der Beweglichkeit 2,65 für Argon-Molekülionen $A_2^+$. Es soll daher auf diese Arbeit noch etwas näher eingegangen werden.

BIONDI und CHANIN stützen ihre Annahme folgendermaßen:

Wenn man die gemessenen Beweglichkeitswerte der Edelgas-Molekülionen in die aus der LANGEVINschen Theorie resultierende Beweglichkeitsgleichung einsetzt[12,13], so läßt sich daraus die Reichweite $\sigma$ der elastischen Rückstoßkräfte zwischen dem System Molekülion — Gasatom

* Die erste Mitteilung über eine Aufspaltung des ersten Nachimpulses im argongefüllten Zählrohr stammt von COLLI und FACCHINI. Die Verfasser sprechen die Vermutung aus, daß es sich dabei um Atom- und Molekülionen handeln könnte. Es wurden jedoch keine Angaben über Ionenlaufzeiten und damit über die Beweglichkeiten gemacht. COLLI, L., u. U. FACCHINI: Phys. Rev. **96**, 1 (1954).

[11] BIONDI, M. A., u. L. M. CHANIN: Phys. Rev. **34**, 910 (1954).

[12] LANGEVIN, P.: Ann. chim. phys. **5**, 245 (1905).

[13] HASSÉ, H. R.: Phil. Mag. **1**, 139 (1926).

berechnen. Trägt man dann $\sigma$ über dem Atomgewicht auf, so erhält man mit ihren Werten eine glatte Kurve. Wird dagegen für $A_2^+$ der Wert 1,90 benutzt (HORNBECKs Wert), so fällt das zugehörige $\sigma$ aus dem Kurvenverlauf heraus.

Dazu ist folgendes zu sagen:

Bei dem System $A_2^+ - A$ ist die Beweglichkeit im wesentlichen durch Polarisationswirkungen bestimmt. Das bedeutet, daß die Größe von $\sigma$ nur ganz schwach in die Beweglichkeit eingeht. Umgekehrt kann also $\sigma$ nur sehr ungenau aus der gemessenen Beweglichkeit erhalten werden[3].

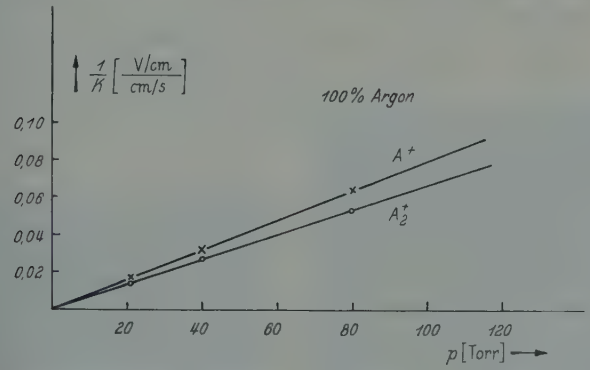



Fig. 18. Reziproke Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Argondruck

Ferner ergibt aber gerade die LANGEVINsche Theorie, daß die Beweglichkeit 2,65 nicht zu Argon-Molekülionen gehören kann. Nach LANGEVIN[12,13] berechnet sich die Beweglichkeit aus der Beziehung

$$k = \frac{B}{\sqrt{\varrho(\varepsilon - 1)}} \sqrt{1 + \frac{m_a}{m_i}}. \qquad (4)$$

($\varrho$ = Gasdichte; $\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante; $m_a$ = Masse des Gasatoms; $m_i$ = Masse des Ions.)

$B$ ist weiter eine Funktion von $x$, $B = f(x)$, wobei

$$x = \sqrt{\frac{8\pi p \sigma^4}{(\varepsilon - 1) e^2}}.$$

($p$ = Gasdruck; $e$ = Elementarladung.)

Rechnet man nun aus (4) für $k = 2{,}65$ und unter der Annahme von $A_2^+$ den Wert von $B$ aus, so zeigt es sich, daß der erhaltene Wert in der Funktion $B = f(x)$ überhaupt nicht vorkommt (Fig. 19).

Es ist also auch nicht möglich, $\sigma$ auszurechnen. Wie der von BIONDI und CHANIN angegebene Wert von $\sigma$ aus einem $k = 2{,}65$ und der Annahme von Argon-Molekülionen zustande kommt, bleibt unerklärlich.

Es wird deshalb an der Auffassung festgehalten, daß es sich bei der von MUNSON und TYNDALL[14], HORNBECK[15] und LAUER[16] gemessenen Beweglichkeit von etwa 1,80 um Argon-Molekülionen handelt und daß somit auch die vorliegenden Messungen in diesem Sinne zu deuten sind. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse über die Ionenbeweglichkeiten von $A^+$ und $A_2^+$ in Argon nochmals zusammengefaßt.

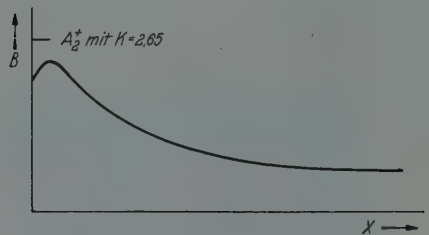


Fig. 19. Zur LANGEVINschen Beweglichkeitsgleichung

*2. Argon — Sauerstoffgemisch.* Wurden zum reinen Argon kleine Mengen Sauerstoff hinzugefügt, so trat eine grundlegende Veränderung im Impulsverlauf auf (Fig. 20).

Die Nachimpulse verschwanden vollständig, und statt dessen zeigte sich ein deutlicher Knick im Kurvenverlauf. Man hat hier also den bereits auf S. 493, Fig. 6 diskutierten Fall vorliegen. Der Knick markiert die Ankunft der Ionen an der Kathode. Aus dem zeitlichen Abstand des Knickes zum Primärimpuls wurde wieder die Ionenbeweglichkeit berechnet. Es ergab sich für die Mischung

99,6% A, 0,4% $O_2$... $k = 2{,}46$

und für

99,2% A, 0,8% $O_2$... $k = 2{,}50$.

Tabelle 1. *Ionenbeweglichkeiten von Argonionen in Argon* (0° C, 760 Torr)

| | $A^+$ in A | $A_2^+$ in A |
|---|---|---|
| HORNBECK | 1,63 | 1,90 |
| LAUER | — | 1,81 |
| MUNSON und TYNDALL | — | 1,81 |
| HOLSTEIN | 1,64 | — |
| BIONDI und CHANIN | 1,60 | 2,65 |
| Eigene Resultate | 1,51 | 1,81 |

Die gegenüber dem reinen Argon veränderte Ionenbeweglichkeit läßt sich durch eine Umladung der Argonionen in Sauerstoffionen deuten.

Das Ionisierungspotential von Argon beträgt 15,76 eV. Die Argonmolekülionen treten bereits bei 15,06 eV auf (siehe Bildungsprozeß S. 503). Sauerstoff dagegen hat ein Ionisierungspotential von nur 12,2 eV, so daß also energetisch die Voraussetzung für eine Umladung der Atom- und Molekülionen mit Sauerstoff erfüllt ist. Die ermittelte Beweglichkeit wäre dann die Beweglichkeit von Sauerstoffionen $O_2^+$ in Argon.

---

[14] MUNSON, R. J., u. A. M. TYNDALL: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **177**, 187 (1940).

[15] HORNBECK, J. A.: Phys. Rev. **84**, 615 (1951).

[16] LAUER, E. J.: J. Appl. Phys. **23**, 300 (1952).

Ein Vergleich der gefundenen Werte mit anderen experimentellen Ergebnissen ist in diesem Fall nicht möglich, da über die Beweglichkeit von $O_2^+$ in Argon nichts bekannt ist. Man kann jedoch die Beweglichkeit nach der LANGEVINschen Theorie berechnen. Für das System $O_2^+$—A kann man ebenfalls die weitgehend zutreffende Annahme machen, daß die Beweglichkeit im wesentlichen durch die Polarisationswirkungen bestimmt ist. Man erhält dann den Wert

$$k = 2{,}54 \qquad (O_2^+ \text{ in A nach LANGEVIN}).$$

Die Übereinstimmung mit der aus der Ionenlaufzeit berechneten Beweglichkeit ist so gut, daß die Identifizierung der Ionen als $O_2^+$ als gesichert angesehen werden kann.

Da sich die Beweglichkeit bei einer Verdoppelung der Sauerstoff-

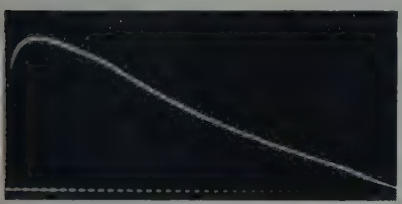


Fig. 20.
Zählrohrimpuls im A—$O_2$-Gemisch, $RC = 6 \cdot 10^{-4}$ sec, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec, $p = 80$ Torr. 99,2% Argon, 0,8% Sauerstoff, $U = 1250$ V

Fig. 21 a u. b. Zählrohrimpulse im A—$N_2$-Gemisch, $p = 80$ Torr, $RC = 6 \cdot 10^{-4}$ sec, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec.
a) 99,6% Argon, 0,4% Stickstoff, $U = 1040$ V;
b) 95,0% Argon, 5,0% Stickstoff, $U = 1130$ V

konzentration nur ganz wenig ändert, folgt, daß die Umladung der Argonionen mit Sauerstoff bereits ganz am Anfang des von den Ionen insgesamt zurückzulegenden Weges Zähldraht—Kathode erfolgen muß. Das Fehlen der Nachimpulse kann man zurückführen auf einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad für Elektronenauslösung durch Sauerstoffionen gegenüber Argonionen. Messungen von HUBER[17] bestätigen dies. Ferner kann auch eine Erhöhung der Austrittsarbeit der Nickelkathode durch Sauerstoffadsorption eine Veränderung im Wirkungsgrad des $\gamma$-Prozesses verursachen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Kathode vor der Füllung des Zählrohres lange Zeit unter Luftdruck gestanden hat, so daß eine Oberflächenoxydation der aufgedampften Nickelschicht erfolgen konnte.

*3. Argon — Stickstoffgemisch.* Fig. 21 zeigt die nach Zusatz von Stickstoff zum Argon auftretenden Impulsformen. Im Gegensatz zum

[17] HUBER, E. L.: Phys. Rev. **97**, 267 (1955).

Sauerstoff bildet sich weiterhin ein Nachimpuls aus, der jedoch keine Aufspaltung mehr zeigt.

Der im reinen Argon den Atomionen zugeordnete Impuls fehlt vollständig, d.h. an der Kathode kommen keine $A^+$-Ionen mehr an. Die Ionenbeweglichkeit wurde wieder aus dem zeitlichen Abstand des Nachimpulses zum Primärimpuls berechnet. Es ergab sich für die kleinste Stickstoffkonzentration ein Wert, der dicht bei dem der Argon-Molekülionen liegt. Mit steigender Stickstoffkonzentration wurde die Beweglichkeit jedoch immer größer.

0,4% Stickstoff ... $k = 1{,}83$
0,7% Stickstoff ... $k = 1{,}84$
2,2% Stickstoff ... $k = 1{,}88$
5,0% Stickstoff ... $k = 1{,}95$.

Wie kann man das Verschwinden der Argon-Atomionen erklären, und welche Ionen bewirken den Nachimpuls?

Vergleicht man die Ionisierungspotentiale von Argon (15,76 eV) und Stickstoff (15,57 eV), so sieht man, daß die $A^+$-Ionen mit Stickstoff umladen können. Es werden also an der Kathode Stickstoff-Molekülionen ankommen.

Bei der Rekombination eines Argon-Molekülions mit einem Elektron werden dagegen nur 15,06 eV frei (siehe Bildungsprozeß S. 503), d.h. weniger als zur Ionisation eines Stickstoffmoleküls benötigt wird. $A_2^+$-Ionen müßten danach in Stickstoff stabil sein.

Da keine Aufspaltung des Nachimpulses mehr auftritt, kann man folgern, daß die durch Umladung entstandenen Stickstoff-Molekülionen mit einem viel kleineren Wirkungsgrad als Argon-Atomionen Elektronen auslösen. Der beobachtete Nachimpuls wäre dann also weiterhin den $A_2^+$-Ionen zuzuschreiben.

Diese Vermutung wird bestätigt durch die gegenüber dem reinen Argon nur ganz wenig veränderte Beweglichkeit bei der kleinsten Stickstoffkonzentration von 0,4%. Die Änderung der Beweglichkeit mit zunehmender Stickstoffkonzentration müßte dann aber durch das BLANCsche Gesetz der Ionenbeweglichkeit in Gasmischungen zu erklären sein[18]. Eine Nachprüfung führt jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Es kann daher keine eindeutige Aussage über die den Nachimpuls bewirkende Ionenart gemacht werden.

### *d) Wirkungsgrad für γ-Prozesse*

Aus der Größe der Nachimpulse kann man den Wirkungsgrad $\gamma_i$ für Elektronenauslösung durch positive Ionen berechnen. Bildet man

[18] BLANC, A.: J. phys. **7**, 825 (1908).

nämlich das Verhältnis $V$ der Ionenzahl im ersten Nachimpuls zu der im Primärimpuls, so folgt

$$V = \gamma_i \cdot M \tag{5}$$

($M$ = Multiplikationsfaktor).

Da die Impulsgrößen den Ionenzahlen proportional sind, kann man also aus dem Verhältnis der Größe des Nachimpulses zum Primärimpuls $\gamma_i$ berechnen. Aus (5) folgt auch, daß mit wachsendem Multiplikationsfaktor, d.h. mit wachsender Zählrohrspannung, der Nachimpuls immer stärker hervortritt (s. Fig. 15).

Eine Auswertung der im reinen Argon auftretenden Nachimpulse war nicht möglich, da stets die beiden Ionenarten $A^+$ und $A_2^+$ vorhanden waren, die mit unterschiedlichem Wirkungsgrad Elektronen auslösen können. Es wurden deshalb nur die Messungen mit Stickstoffzusatz ausgewertet. Obwohl dabei keine Aussage über die Natur der Ionen gemacht werden kann, sind die Ergebnisse doch insofern aufschlußreich, als sich mit zunehmender Stickstoffkonzentration der Wirkungsgrad für Elektronenauslösung ständig vergrößerte.

$$\begin{aligned}
0{,}4\%\ \text{Stickstoff} \ldots \gamma_i &= 4 \cdot 10^{-4} \\
0{,}7\%\ \text{Stickstoff} \ldots \gamma_i &= 6 \cdot 10^{-4} \\
2{,}2\%\ \text{Stickstoff} \ldots \gamma_i &= 13 \cdot 10^{-4} \\
5{,}0\%\ \text{Stickstoff} \ldots \gamma_i &= 19 \cdot 10^{-4}.
\end{aligned}$$

Diese Wirkung des Stickstoffs läßt sich folgendermaßen deuten:

Ein Teil der durch die Rekombination der positiven Ionen aus der Kathode ausgelösten Elektronen gelangt durch Rückdiffusion wieder zur Kathode und geht somit für den Nachimpuls verloren. Die nach (5) aus der Größe der Nachimpulse berechneten $\gamma_i$-Werte sind daher abhängig von dem Ausmaß der Rückdiffusion. Die Zunahme von $\gamma_i$ ist dann darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Stickstoffkonzentration der Verlust durch Rückdiffusion immer geringer wird.

Zunehmende Stickstoffkonzentration bedeutet jedoch, daß die Energie der aus der Kathode herauskommenden Elektronen immer schneller durch unelastische Stöße mit Stickstoffmolekülen herabgesetzt wird. Für die Rückdiffusion ist eine Energieabhängigkeit in dieser Richtung bekannt[19, 20].

[19] Thomson, J. J.: Conduction of Electricity Through Gases, 3. Aufl. Cambridge 1928.

[20] Theobald, J. K.: J. Appl. Phys. **24**, 123 (1953).

*e) Einsatz der selbständigen Entladung*

Im reinen Argon war im wesentlichen die Elektronennachlieferung durch Rekombination der positiven Ionen an der Kathode für den Einsatz einer selbständigen Entladung verantwortlich (s. Fig. 15).

Aus der Beziehung

$$M \cdot \gamma = 1 \tag{6}$$

für das Einsetzen einer selbständigen Entladung ergab sich ein $\gamma$ von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ ($p = 80$ Torr). Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit LAUERS[6] Ergebnissen.

Bei den Argon—Stickstoffmischungen wurde bereits bei etwa um den Faktor 10 kleineren Multiplikationsfaktoren als im reinen Argon die Entladung selbständig (Fig. 12). Im Zählrohr floß dann ein in seiner Größe schwankender sog. Dunkelstrom. Es bildeten sich jedoch weiterhin die durch den Einschuß von $\alpha$-Teilchen bewirkten Zählrohrimpulse aus, denen sich die Schwankungen des Dunkelstromes überlagerten (Fig. 22). Der Dunkelstrom setzte nicht schlagartig ein, sondern benötigte bis zu seiner Ausbildung Zeiten von etwa einer Minute.

Fig. 22 a u. b. Zählrohrimpulse im A—$N_2$-Gemisch, $RC = 6 \cdot 10^{-4}$ sec, Zeitmarken: $3 \cdot 10^{-5}$ sec, $p = 80$ Torr. a) 99,3% Argon, 0,7% Stickstoff, $U = 1070$ V, selbst. Entl. ab 1050 V; b) 97,8% Argon, 2,2% Stickstoff, $U = 1100$ V, selbst. Entl. ab 1080 V

Wie man an der Größe der Nachimpulse sieht, können es nicht die Sekundärprozesse durch positive Ionen sein, die zu dieser selbständigen Entladung führen. Ein verstärkter Photoeffekt scheidet ebenfalls aus, da dann die in Abständen von etwa 1 $\mu$sec dem Primärimpuls folgenden Nachimpulse sich in einem über längere Zeiten andauernden Impulsanstieg bemerkbar machen müßten, was jedoch nicht der Fall ist.

Es ist deshalb zu vermuten, daß langlebiger atomarer Stickstoff und metastabile Stickstoffmoleküle als Energiequellen für Elektronen-Nachlieferungsprozesse in Frage kommen. Zur Klärung der Verhältnisse sind weitere Untersuchungen beabsichtigt.

Mit dem zum Einsatz der selbständigen Entladung gehörenden Multiplikationsfaktor ergab sich aus (6) ein $\gamma$ von etwa $5 \cdot 10^{-3}$.

## E. Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen durchgeführt über den Mechanismus der Entladung in einem mit reinem Argon gefüllten Proportionalzählrohr,

sowie über den Einfluß geringer Sauerstoff- und Stickstoffzusätze auf die Entladung.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf

a) Multiplikationsfaktoren,
b) Impulsgrößenverteilungen,
c) Ionenbeweglichkeiten und Umladungseffekte,
d) Wirkungsgrad für $\gamma$-Prozesse,
e) Einsatz der selbständigen Entladung.

Sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffzusätze zum Argon bewirkten eine Verkleinerung des Multiplikationsfaktors. Diese Wirkung läßt sich durch eine Herabsetzung der mittleren Elektronenenergie unter den zum reinen Argon gehörenden Wert erklären.

Sauerstoff verursachte ferner eine starke Verbreiterung der Impulsgrößenverteilung, die durch Schwankungen in der Zahl der durch Anlagerung an Sauerstoffmoleküle für den Zählrohrimpuls verlorengehenden Elektronen gedeutet wird.

Im reinen Argon wurden in dem untersuchten Druckbereich von 20 bis 80 Torr zwei Ionenarten festgestellt mit den Beweglichkeiten 1,51 $cm^2\,V^{-1}\,sec^{-1}$ und 1,81 $cm^2\,V^{-1}\,sec^{-1}$ (0° C, 760 Torr). Diese Werte sowie die gefundene Druckabhängigkeit in der Ausbeute der beiden Ionenarten führten zu der Identifizierung

$$1{,}51 \ldots A^+$$
$$1{,}81 \ldots A_2^+.$$

Wurden zum reinen Argon kleine Mengen Sauerstoff hinzugefügt, so trat Umladung der $A^+$- und $A_2^+$-Ionen mit $O_2$-Molekülen auf. Für die Beweglichkeit der $O_2^+$-Ionen in Argon ergab sich ein Wert von etwa 2,5 $cm^2\,V^{-1}\,sec^{-1}$ (0° C, 760 Torr). Stickstoffzusätze dagegen bewirkten lediglich eine Umladung der $A^+$-Ionen mit $N_2$-Molekülen.

Der Wirkungsgrad $\gamma_i$ für Elektronenauslösung durch positive Ionen vergrößerte sich mit zunehmender Stickstoffkonzentration. Dieser Effekt läßt sich auf eine geringere Rückdiffusion der ausgelösten Elektronen zurückführen.

Im reinen Argon war im wesentlichen die Elektronennachlieferung bei der Rekombination der positiven Ionen an der Kathode für den Einsatz einer selbständigen Entladung verantwortlich. Es ergab sich ein $\gamma$ von etwa $4 \cdot 10^{-4}$.

Bei den Argon—Stickstoffmischungen bildete sich bei etwa um den Faktor 10 kleineren Multiplikationsfaktoren als im reinen Argon im

Zählrohr ein in seiner Größe schwankender sog. Dunkelstrom aus, der sich den weiterhin vorhandenen Zählrohrimpulsen überlagerte. Es wird vermutet, daß langlebiger atomarer Stickstoff und metastabile Stickstoffmoleküle für das Einsetzen dieses Dunkelstromes verantwortlich gemacht werden müssen. Mit dem zum Einsatz des Dunkelstromes gehörenden Multiplikationsfaktor ergab sich ein $\gamma$ von etwa $5 \cdot 10^{-3}$.

Abschließend möchte ich Herrn Professor Dr. Chr. Gerthsen, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir ihre Durchführung ermöglichte, meinen herzlichen Dank aussprechen. Er hat der Arbeit stets großes Interesse entgegengebracht und sie ständig gefördert.

Die Photometrierungen wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Herrn Professor Gerthsen zur Verfügung gestellten Mikrophotometer durchgeführt.

Dr. K. Schütt, Karlsruhe,
Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 513—532 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

# Über den Einfluß diskreter Energieverluste der Elektronen auf die Struktur der Bremsstrahl-Isochromaten*

Von

L. Albert

Mit 11 Figuren im Text

*(Eingegangen am 15. Oktober 1955)*

Die mit einem fokussierenden Vakuum-Röntgenspektrometer bei 2 kV aufgenommenen Isochromaten der Bremsstrahlung zeigen in der Nähe der Grenzspannung eine treppenförmige Struktur. Die Breite der Stufen ist für das Antikathodenmaterial charakteristisch. Der stufenweise Aufbau der Isochromaten wird auf die diskreten Ruthemannschen Energieverluste der Kathodenstrahlelektronen in der Antikathode zurückgeführt. Das Zustandekommen des zwischen 10 und 20 V oberhalb der Grenzspannung in Bremsstrahl-Isochromaten aus massiven Antikathoden beobachteten Minimums kann erklärt werden durch das periodische Potential des Antikathodengitters und durch die besondere Form des Energieverlustspektrums der Elektronen.

## Einleitung

P. Ohlin [*27*], [*28*] entdeckte folgende Struktur in den Isochromaten der Röntgenbremsstrahlung dicht oberhalb der kurzwelligen Grenze: Bis zu 8 bis 10 V über der Grenzspannung steigen die Isochromaten sehr steil an, daran anschließend nimmt die Intensität mit wachsender Spannung auf einer Breite von 8 bis 12 V ab und durchläuft ein Minimum. In dem darauffolgenden flacheren Wiederanstieg deutet sich eine weitere, jedoch weniger ausgeprägte Struktur an. Ähnliche Beobachtungen machten J. A. Bearden, G. Schwarz, F. T. Johnson und H. M. Watts [*2*], [*3*].

G. Ruthemann [*35*], [*36*], W. Lang [*18*], G. Möllenstedt [*23*], L. Marton und L. B. Leder [*21*], [*22*], A. W. Blackstock, R. D. Birkhoff und M. Slater [*4*] haben mit hochauflösenden Geschwindigkeitsspektrometern nachgewiesen, daß Elektronen, die durch sehr dünne Folien, insbesondere Metallfolien, hindurchtreten, ganz diskrete für das Folienmaterial charakteristische Energieverluste erleiden. Diskrete, ebenfalls für das Material charakteristische Energieverluste von Elektronen, die an Festkörperoberflächen reflektiert wurden, fanden E. Rudberg [*32*],

* Eine vorläufige Mitteilung von Chr. Gerthsen und L. Albert erschien in Z. angew. Phys. **6**, 196 (1954).

[33], [34], L. J. Haworth [11], [12] und W. Kleinn [15]. (Weitere Literaturhinweise in den zitierten Arbeiten.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß dieser diskreten Energieabgaben der Elektronen in der Antikathode auf die Isochromatenstruktur in der Nähe der Grenzspannung untersucht.

## A. Apparatur

### *I. Beschreibung der Apparatur*

Die Messungen wurden mit einem hochauflösenden fokussierenden Vakuum-Röntgenspektrometer mit gebogenem Glimmerkristall durch-

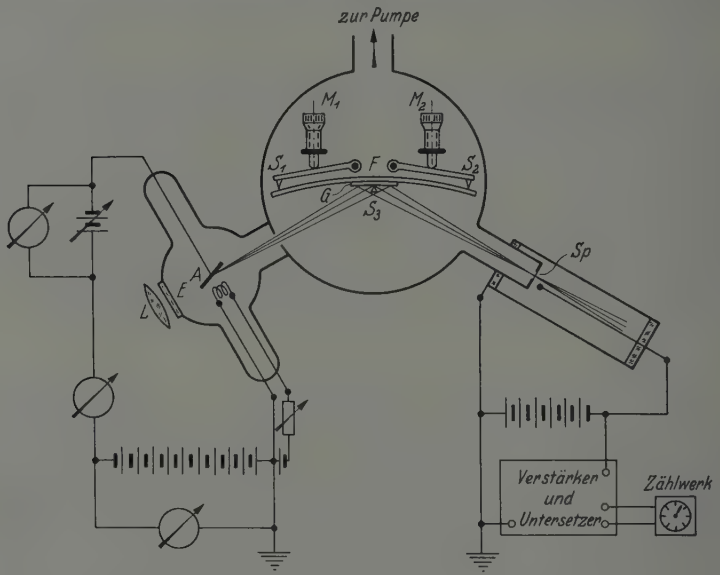



Fig. 1. Schematische Darstellung der Apparatur

geführt. Das Spektrometer ist nach dem Prinzip des Johann-Spektrographen [13] gebaut (Fig. 1). Ein lichtstarker Spektralapparat war notwendig, um bei dem erforderlichen Auflösungsvermögen und der verhältnismäßig niedrigen Röntgenröhrenspannung (um 2 kV) noch genügend Intensität zu erhalten, zumal sich die Messungen auf das Gebiet um die kurzwellige Grenze erstreckten, wo die Intensität der Bremsstrahlung ohnehin gering ist.

Die von der Antikathode $A$ ausgehenden Röntgenstrahlen treffen auf den kreiszylindrisch gebogenen Glimmerkristall $G$, der sie selektiv zum Zählrohrspalt $Sp$ fokussiert. Das Glimmerblättchen, ein ausgesuchtes Stück Spektrometerglimmer, liegt eng an einer im ungebogenen Zustand ebenen und planparallelen Blattfeder $F$ aus Phosphor-

bronze an, die über zwei Schneiden $S_1$ und $S_2$ durch zwei Mikrometerschrauben $M_1$ und $M_2$ gegen die Schneide $S_3$ gedrückt wird. Bei den ersten Versuchen war das Glimmerblättchen mit einer Zaponlackfolie auf die Feder aufgeklebt, später wurde es durch eine besondere Haltevorrichtung mit Lamellen und Federbolzen angedrückt. Die Halterung wurde so konstruiert, daß sie die Biegungsform der Feder nicht beeinflußt. Die Dicke des Glimmerblättchens (0,1 bis 0,2 mm) war klein gegen die Dicke der Feder (2 mm), so daß auch das Glimmerblättchen die Biegungsform der Feder nicht verändern konnte.

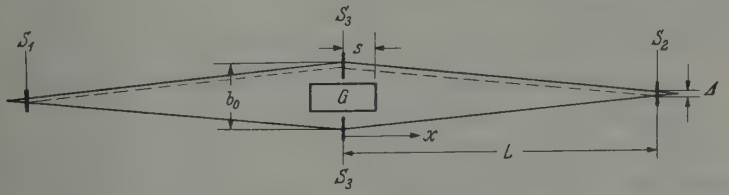



Fig. 2. Blattfeder zur Herstellung einer kreiszylindrischen Biegung

Der Krümmungsradius $R$ der elastischen Linie einer nach Fig. 1 eingespannten Feder der Länge $2L$, der Breite $b$ und der Dicke $a$ läßt sich darstellen durch

$$R = C \cdot \frac{a^3 b}{L - x} = C \cdot \frac{a^3 b}{L} \cdot \frac{1}{1 - \frac{x}{L}} = \frac{R_0}{1 - \frac{x}{L}}.$$

$x$ ist die von der Mitte der Feder aus in $L$-Richtung zu zählende laufende Koordinate. Der Krümmungsradius ist also nicht konstant, sondern nimmt von der Mitte der Feder aus ($R_0$) nach den Enden hin zu. Das Glimmerblättchen muß indessen kreiszylindrisch gebogen werden. Dies kann man aber dadurch erreichen, daß man die Feder nach den Enden hin verjüngt, gemäß $b = b_0\left(1 - \frac{x}{L}\right)$ (s. Fig. 2). Dann wird der Krümmungsradius über die ganze Länge der Feder konstant:

$$R = C \cdot \frac{a^3 b_0}{L} = R_0.$$

Da die Breite $\Delta$ der Feder an den Stellen, wo die beiden Schneiden $S_1$ und $S_2$ angreifen, nicht genau gleich Null sein kann, gilt nach Fig. 2: $b = (b_0 - \Delta)\left(1 - \frac{x}{L}\right) + \Delta$ und

$$R = C \cdot \frac{a^3 b_0}{L} + C \cdot \frac{a^3 \Delta}{L} \cdot \frac{\frac{x}{L}}{1 - \frac{x}{L}}$$

$$= R_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta}{b_0} \cdot \frac{1}{\frac{L}{x} - 1}\right) = R_0 + R\left(\Delta, \frac{x}{L}\right).$$

$\Delta$, sowie $x/L \leqq s/L$ können jedoch sehr klein gehalten werden, und damit auch $R(\Delta, x/L)$. Immerhin gelang es, mit der beschriebenen Anordnung die für die vorliegenden röntgenspektroskopischen Messungen erforderliche Präzision zu erreichen.

Der Vorteil einer derartigen Konstruktion liegt vor allem darin, daß man die Kristallkrümmung variabel gestalten kann, und außerdem auch in der verhältnismäßig einfachen Herstellung kreiszylindrischer Oberflächen von großem Krümmungsradius. Zwei prinzipielle Fehler, die sich aber leicht auf ein zulässiges Maß beschränken lassen, haften dieser Methode an:

1. $\Delta$ kann nicht unendlich klein gemacht werden.

2. Der Einfluß des zu biegenden Kristalls auf die Biegungsform der Feder läßt sich nicht vollständig ausschalten.

Den zweiten Fehler könnte man jedoch vermeiden, wenn man einen planparallelen Kristall selbst nach Fig. 2 zuschneidet und biegt. Auf diese Weise ließe sich vor allem auch die Schwierigkeit umgehen, den kreiszylindrisch zu biegenden Kristall in möglichst engen Kontakt an eine vorhandene kreiszylindrische Oberfläche anzupressen, was ohnehin nicht vollkommen exakt gelingt.

Sämtliche Isochromaten wurden unter einem Glanzwinkel von etwa 19° aufgenommen. Daraus ergibt sich nach der Braggschen Beziehung (Gitterkonstante des Glimmers = 9,93 Å) und dem Duane-Huntschen Gesetz $e_0 \cdot U_0 = h \cdot \nu_0$ * eine Grenzspannung von rund 1900 V. Die Apertur des Spektrometers beträgt bei diesem Glanzwinkel etwa 1°.

Als Röntgenröhre fand zunächst eine wassergekühlte Metallröhre Verwendung, sie wurde jedoch später durch eine Röntgenröhre aus Glas ersetzt (s. S. 522). Antikathode und Kathode wurden mit Schliffen aufgesetzt und waren an der Metallröhre von außen durch Federungskörper justierbar. Eine ebenfalls mittels Schliff ansetzbare Aufdampfvorrichtung gestattete eine Bedampfung der Antikathode, sei es zur Erneuerung der Oberfläche oder zur Untersuchung der Isochromatenstruktur aus dünner Schicht.

Der mit einer Glasplatte mittels Simritring-Dichtung verschließbare Spektrometertopf und die Röntgenröhre waren ohne Fenster direkt miteinander verbunden, die Metallröhre war angeflanscht, die Glasröhre mittels Schliff angesetzt. Nachdem mit der Vorpumpe ein Vorvakuum von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Torr erreicht war, wurden sie mit einer Öldiffusionspumpe auf Hochvakuum ausgepumpt. Der während der Messungen mit einem McLeod-Manometer gemessene Druck in Röntgenröhre und Spektrometer war stets kleiner als $10^{-5}$ Torr. Die Quecksilberdämpfe

* $U_0 = U_G + \Phi_K$, wo $U_G$ die angelegte Röntgenröhrengrenzspannung und $\Phi_K$ das Austrittspotential der Kathode sind.

wurden in einer zwischen McLeod-Manometer und Spektrometer angebrachten Kühlfalle mit flüssiger Luft ausgefroren.

Die Messung der Röntgenstrahlenintensität erfolgte mit einem Auslösezählrohr, das mit 90 Torr Argon und 15 Torr Äthylalkohol gefüllt war. Über den 0,15 mm breiten Zählrohrspalt wurde eine dünne Zaponlackfolie von 0,1 bis 0,2 $\mu$ Dicke gespannt. Das Füllgas absorbierte im wirksamen Zählvolumen etwa 80% der einfallenden Strahlung. Die Impulse wurden verstärkt und untersetzt von einem Zählwerk registriert. Als Hochspannungsquelle für das Zählrohr diente ein glimmlampenstabilisiertes Netzgerät. Zur Verringerung des Untergrundes wurde das Zählrohr mit einem dicken Bleimantel umgeben.

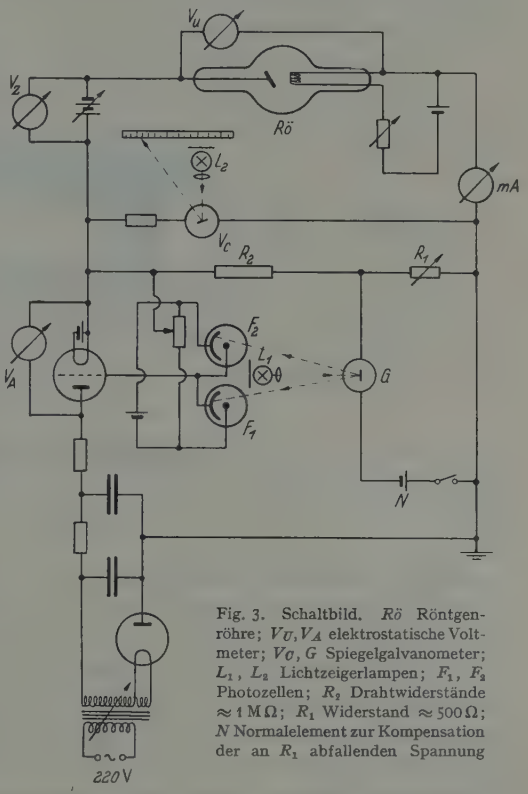



Fig. 3. Schaltbild. *Rö* Röntgenröhre; $V_U, V_A$ elektrostatische Voltmeter; $V_0, G$ Spiegelgalvanometer; $L_1$, $L_2$ Lichtzeigerlampen; $F_1$, $F_2$ Photozellen; $R_2$ Drahtwiderstände $\approx 1\,M\Omega$; $R_1$ Widerstand $\approx 500\,\Omega$; $N$ Normalelement zur Kompensation der an $R_1$ abfallenden Spannung

Die Röntgenröhrenspannung wurde einem regelbaren Transformator entnommen, sie wurde gleichgerichtet, durch Siebglieder weitgehend geglättet und schließlich nach L. Merz [*19*] lichtelektrisch stabilisiert (s. Schaltbild, Fig. 3). Mit einem Spiegelgalvanometer konnte die Spannungskonstanz während der Messungen laufend kontrolliert werden. Die stabilisierte Hochspannung wurde vor der Aufnahme einer Isochromate ungefähr auf die Grenzspannung fest eingestellt und während der Messung durch Hinzuschalten von Anodenbatterien in kleinen Schritten von 1,5 bis 3,5 V variiert. Diese Zusatzspannung wurde vor und nach dem Aufnehmen eines jeden Meßpunkts gemessen und auf ihre Konstanz geprüft.

## *II. Justierung der Apparatur*

Die Richtlinien für die Justierung ergeben sich z. B. aus der Arbeit von Johann [*13*]. Durch Verschieben des Zählrohrs mittels der in

Fig. 4 gezeigten Zählrohrjustiervorrichtung wurden zunächst Antikathode und Zählrohrspalt in gleichen Abstand ($\approx 35$ cm) von der Mitte des Glimmerblättchens gebracht. Der Zählrohrspalt $Sp$ wurde sodann durch ein das Zählrohr abschließendes Glasfenster hindurch mit einer Glühlampe beleuchtet und mit dem Glimmerblättchen $G$ auf die Antikathode $A$ abgebildet (Fig. 1). Der richtige Krümmungsradius konnte mit der oben beschriebenen Biegevorrichtung eingestellt werden. Die beiden Mikrometerschrauben $M_1$ und $M_2$ gestatteten es auch, die

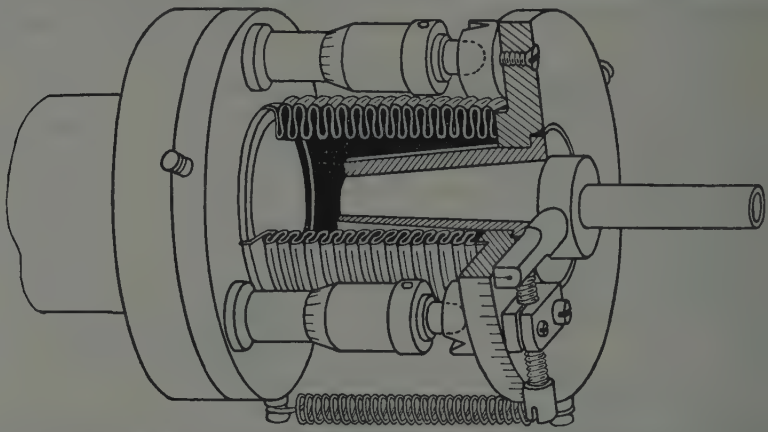


Fig. 4. Zählrohrjustiervorrichtung. (Das Zählrohr ist über den rechts im Bild herausragenden Ansatz gestülpt und fest mit diesem verbunden. Der nicht eingezeichnete Zählrohrspalt befindet sich am rechten Ende des Ansatzes)

Mitte des Glimmerblättchens senkrecht zur Winkelhalbierenden $A\ S_3\ Sp$ einzujustieren. Der Spektrometertisch konnte mit Hilfe dreier Stellschrauben in seiner Höhe verstellt werden. Ebenso ermöglichten die Stellschrauben zusammen mit dem durch Schliff (Fig. 4) drehbaren Zählrohr eine Parallelstellung von Zählrohrspalt und Krümmungsachse des Kristalls. Das Zählrohrspaltbild wurde durch ein Fenster $E$ an der Röntgenröhre mit einer Lupe $L$ beobachtet. Bei optimaler Justierung hatte es eine Breite von $\approx 0{,}15$ mm. Die Antikathode, meistens ein 0,1 oder 0,2 mm dickes und einige mm breites Blech (mitunter auch ein dünner Draht) wurde mit ihrer Schmalseite mit dem Spaltbild zur Deckung gebracht und vor der Messung durch eine kleine Drehung auf maximale Impulszahl eingestellt.

## B. Messungen

In den Fig. 5 bis 7 sind Isochromaten wiedergegeben, die mit Gold-, Platin- und Wolframantikathoden aufgenommen wurden. Jede Isochromate ist mindestens einmal im Hin- und Rückgang (in Richtung steigender und fallender Spannung) durchgemessen worden. Dabei

wurden für die einzelnen Meßpunkte jedesmal die Impulse pro 3 Minuten-Intervall gezählt. Die eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte.

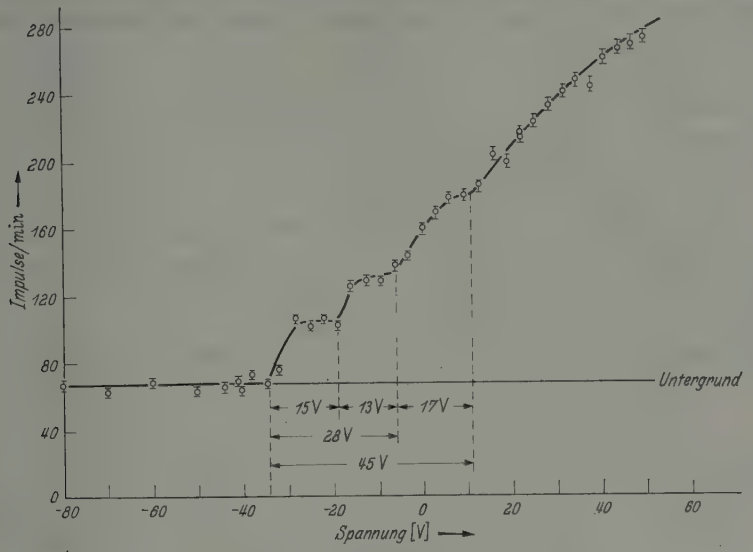



Fig. 5. Gold-Isochromate

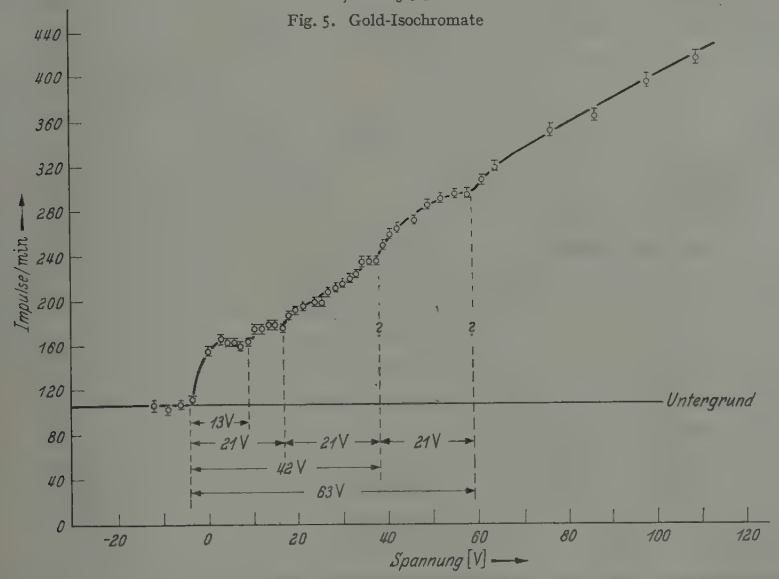



Fig. 6. Platin-Isochromate

Der Röhrenstrom betrug bei fast allen Messungen 3 mA. Die Glühkathode wurde mit einem Akkumulator geheizt; der Emissionsstrom der meistens verwendeten Wolfram-Glühkathoden war bis auf maximale

Abweichungen von $\pm 1{,}5\,\%$ konstant. Mit gelegentlich gebrauchten direkt als auch indirekt geheizten Oxydkathoden ließ sich diese Konstanz nicht erreichen, selbst nicht unter dauerndem Nachregeln des

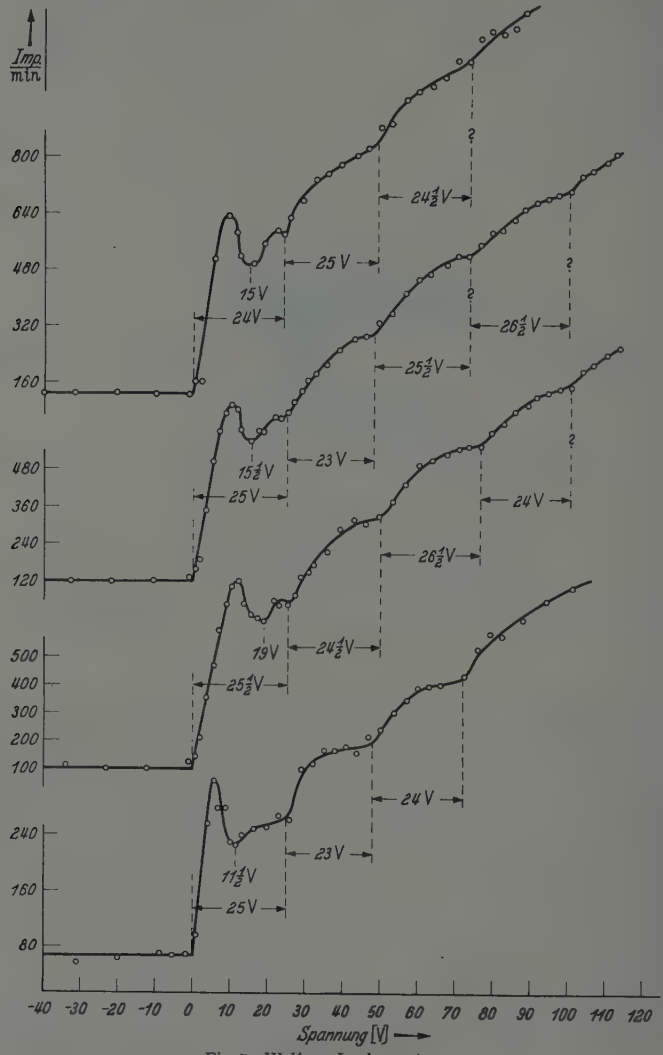



Fig. 7. Wolfram-Isochromaten

Heizstroms. Zur Erzielung eines für die vorliegenden Messungen erforderlichen möglichst monochromatischen Elektronenstrahls mußte der Spannungsabfall an der Glühkathode klein gehalten werden. Diese Forderung erfüllen indirekt geheizte Oxydkathoden am besten (Spannungsabfall = 0), dennoch wurden im allgemeinen Wolfram-Glüh-

kathoden wegen ihrer wesentlich besseren Konstanz vorgezogen. An ihnen war der Spannungsabfall stets kleiner als 1,8 V. [1,8 V ist die außen an den Einschmelzdrähten gemessene Spannung. Der wirksame Spannungsabfall war aber bestimmt noch wesentlich kleiner, da wegen der Wärmeabgabe der hellrot glühenden Wendelenden an die Halterung praktisch nur die in heller Weißglut leuchtende Mitte der (verhältnismäßig kurzen) Glühkathode Elektronen emittierte.] Die Röntgenröhrenspannung von etwa 2 kV konnte durch die photoelektrische Stabilisierung bei 3 mA Emissionsstrom auf $\pm 1$ bis 2 V konstant gehalten werden.

Die in den Diagrammen (Fig. 5, 6, 10, 11) mit 0 V bezeichnete Stelle auf der Abszissenachse entspricht der fest eingestellten, stabilisierten Hochspannung von rund 1900 V; die übrigen an der Abszissenachse angeschriebenen Spannungswerte bedeuten die veränderliche Zusatzspannung. In Fig. 7 ist die Grenzspannung durch 0 V markiert. Die spektrale Breite der in das Zählrohr eintretenden Röntgenstrahlung beträgt etwa 2 V.

Man erkennt in den Isochromaten eine treppenartige Struktur. Die Breite der Stufen ist für das Antikathodenmaterial charakteristisch. Offensichtlich hängt der stufenweise Aufbau der Isochromaten mit diskreten Energieabgaben der Elektronen in der Antikathode zusammen. In den Gold- und Platin-Isochromaten stimmen die Stufenbreiten innerhalb der Fehlergrenzen mit den von Möllenstedt [*23*] im Geschwindigkeitsbereich von 25 bis 40 kV gemessenen diskreten Energieverlusten in Gold- und Platinfolien überein. Eine Übereinstimmung mit den von Rudberg [*32*], [*33*], [*34*] im Primärenergiebereich von 50 bis 400 V gefundenen Werten ist nicht vorhanden. Möllenstedt fand für Gold Gesamtenergieverluste von 15, 30, 45, 60 eV und für Platin von 14, 22,4, 46, 61,4 eV. Mit wachsender Spannung werden die Stufen unschärfer, so daß die von Möllenstedt beobachteten Energieverluste 46 bzw. 61,4 eV bei Platin und 60 eV bei Gold nur noch sehr undeutlich oder gar nicht mehr zu erkennen sind.

Die mit Wolfram-Antikathoden aufgenommenen Isochromaten (Fig. 7) zeigen im Mittel Stufenbreiten von 24 bis 25 V *. Veröffentlichte Messungen der diskreten Energieverluste in Wolfram stehen bisher noch aus, doch kann eine Mitteilung von Möllenstedt, der kürzlich mit einem seiner Mitarbeiter $\approx 23$ eV für Wolfram fand, als Bestätigung gelten.

Fig. 7 gibt einen Überblick über die Reproduzierbarkeit des Isochromatenverlaufs. Von größter Wichtigkeit für die deutliche Ausbildung der Stufenstruktur und die Reproduzierbarkeit der Messungen ist

* Die davon abweichenden in der Z. angew. Phys. **6**, 196 (1954), mitgeteilten Stufenbreiten von $\approx 30$ V in der Wolfram-Isochromate sind auf eine fehlerhafte Spannungsbestimmung zurückzuführen.

äußerste Sauberkeit der Antikathodenoberfläche. Auf kalten Antikathoden (überhaupt auf von Elektronen getroffenen Metalloberflächen) bilden sich immer dünne Schichten von Verunreinigungen, z. B. Zersetzungsprodukten der Dämpfe von Fetten und Kitten, die man nur fernhalten kann, wenn die von Elektronen bombardierte Oberfläche auf einer Temperatur von mindestens einigen hundert °C gehalten wird. Als Antikathoden dienten daher dünne Bleche, die durch den Emissionsstrom teilweise bis zur Rotglut aufgeheizt wurden. Außerdem wurde zur Vermeidung der Niederschläge die zuerst benutzte Metallröhre mit ihren Kitt- und Lötstellen durch eine Röntgenröhre aus Glas ersetzt. Zwischen Röntgenröhre und Spektrometer wurden die hauptsächlich von diesem und der Öldiffusionspumpe herrührenden Dämpfe in einer besonderen Kühlvorrichtung (Fig. 8) durch flüssige Luft ausgefroren.

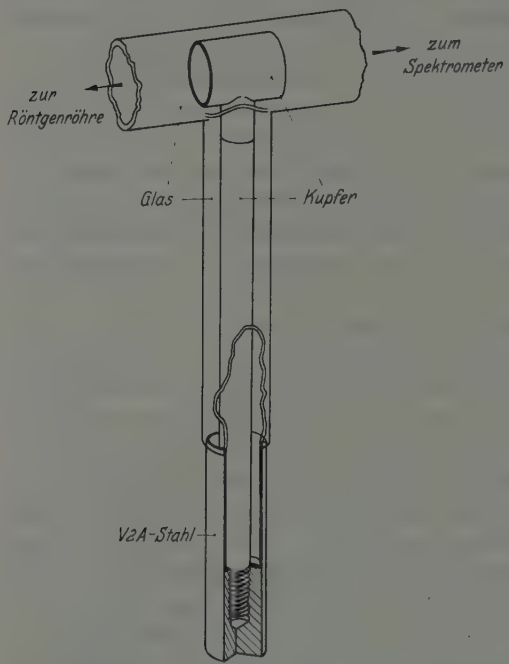


Fig. 8. Ausfriervorrichtung

Bei Benutzung einer Wolfram-Glühkathode genügt bereits ein Niederschlag von verdampftem Wolfram auf einer Gold- oder Platin-Antikathode, der so dünn ist, daß er noch keine Interferenzfarben zeigt, um die für das Wolfram charakteristischen Isochromaten zu erhalten. Die Bedeckung mit einer störenden Wolframschicht konnte vermieden werden durch Verwendung einer Oxydkathode oder durch eine vor der Wolfram-Glühwendel angebrachte Abschirmung, die die Antikathode geometrisch abschattet, jedoch einen ausreichenden Elektronenstrom zur Antikathode zuläßt. Die Platin-Isochromate (Fig. 6) ist mit einer Oxydkathode, die Gold-Isochromate (Fig. 5) mit einer abgeschirmten Wolfram-Glühkathode aufgenommen worden. Sehr erwünscht ist dagegen die Bedampfung einer Wolfram-Antikathode, da deren Oberfläche durch das von der Glühkathode abdampfende Wolfram während der Messung laufend erneuert wird. Zur Aufnahme der Wolfram-Isochromaten wurden durchweg Wolfram-Glühkathoden verwendet.

Wenn vor einer Messung die Apparatur nicht unter Vakuum stand oder eine Glühkathode gegen eine neue ausgewechselt worden war, wurde beim (langsamen!) Ausheizen der Kathode im Hochvakuum die Antikathode mittels Schliff um 180° gedreht, um eine Verunreinigung der Vorderseite zu verhindern.

### C. Vergleich der Isochromaten mit denen anderer Autoren

Mit den von Ohlin [27], [28] und Nilsson [24] im Spannungsbereich von 3 bis 5 kV aufgenommenen Isochromaten haben die hier mitgeteilten den steilen Anstieg an der Grenze gemeinsam, das von Ohlin und Nilsson und später auch von Bearden und Schwarz [2] gefundene Minimum zeigt sich nur in den Wolfram-Isochromaten um $\approx 15$ V oberhalb der Grenzspannung $U_0$. In der Platin-Isochromate ist bestenfalls eine ganz schwache Andeutung eines Minimums zu erkennen. Ein Stufencharakter läßt sich aber in den Ohlinschen Isochromaten nicht nachweisen. Diese sind freilich nur bis 30 bis 40 V oberhalb der Grenzspannung wiedergegeben.

Eine treppenförmige Struktur fanden jedoch Bearden und Schwarz [2] in ihren Isochromaten im Spannungsbereich zwischen 8 und 20 kV. Während die bei rund 8 kV aufgenommene Wolfram-Isochromate fast genau den gleichen Verlauf (Minimum bei 12 V oberhalb $U_0$, 23 V breite Stufe) zeigt wie unsere Wolfram-Isochromaten (Fig. 7), stimmt die Gold-Isochromate in ihrem Verlauf nicht mit der in Fig. 5 wiedergegebenen überein. Die Molybdän-Isochromate von Bearden und Schwarz zeigt zwei etwa 11 V breite Stufen, die mit den von Haworth [11], [12] bestimmten diskreten Energieverlusten 10,6 eV und 22 eV der Elektronen in Molybdän sehr gut übereinstimmen. Haworth arbeitete mit der Primärenergie 147 eV.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß sich in einer von Du Mond und Bollman [7] veröffentlichten Isochromate, die von der Grenzspannung 9,65 kV aus zu höheren Spannungen aufgenommen wurde, Stufen von etwa 30 V Breite andeuten. Ebenso zeigt sich die erste für Wolfram charakteristische Stufe mit einer Breite von $\approx 25$ V deutlich in einer von Felt, Harris und Du Mond [9] bei 24,5 kV aufgenommenen Isochromate. Vier Stufen von etwa 15 V Breite, die den diskreten Energieverlusten in Gold zugeordnet werden können, sind in einer Isochromate von Panofsky, Green und Du Mond [29] zu erkennen, wenn man den Kurvenverlauf den Meßpunkten besser anpaßt (Grenzspannung $\approx 20$ kV). Ein Minimum tritt in diesen Isochromaten nicht auf.

Å. Nilsson [25] und G. Schwarz und G. L. Rogosa [37] haben Anregungspotentiale charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronen nach der Isochromatenmethode bestimmt. Es zeigten sich neben

einer Feinstruktur, hervorgerufen durch die Energiebänderstruktur des Antikathodenmaterials, auch Plateaus in den Isochromaten, die Nilsson auf die Ruthemannschen Energieverluste zurückführt. Wenn man die Meßpunkte von Schwarz und Rogosa direkt miteinander verbindet, erhält man einen Kurvenverlauf, der unseren Isochromaten der Röntgenbremsstrahlung sehr ähnlich ist. Die Wolfram-Isochromate zeigt sehr deutlich das Minimum bei 14 V oberhalb der Grenzspannung und die 25 V breite erste Stufe, während in der Platin-Isochromate keine so ausgeprägte Struktur vorhanden ist. Die Stufenstruktur zeigt sich auch in der Platin-Isochromate (Fig. 6) nicht so deutlich wie in den Gold- und Wolfram-Isochromaten (Fig. 5 und 7). Die Tantal-Isochromate durchläuft ein Minimum bei 15 V oberhalb der Grenzspannung und die Stufenbreite beträgt hier 23 V. Die Tantal-Isochromate der Bremsstrahlung von Bearden und Schwarz [2] hat ein Minimum um 12 V oberhalb $U_0$ und zeigt eine etwa 22 V breite Stufe. Kleinn [15] fand für Tantal die diskreten Energieverluste 20,7 und 47,7 eV.

## D. Deutung der Isochromatenstruktur

### *I. Deutung der Stufenstruktur*

Zur Erklärung des treppenförmigen Ansteigens der Isochromaten machen wir folgende Annahme, die freilich eine *idealisierende Vereinfachung* bedeutet: Die in die Antikathode eindringenden Elektronen geben ihre Energie, bis auf die in ganz seltenen Fällen vorkommenden Strahlungsverluste, ausschließlich in wiederholten diskreten Energiebeträgen $e_0 \Delta U_R$ ab.

Über den Elementarprozeß selbst, der diesen Ruthemannschen Energieverlusten zugrunde liegt, sind keine Annahmen erforderlich, dennoch sei an dieser Stelle auf zwei theoretische Ansätze hingewiesen:

Friedmann [10] versucht, die Prozesse aus einer Übertragung der Betheschen Theorie am freien Atom auf den Festkörper zu verstehen.

Nach Pines und Bohm [30], [31] sind die Ruthemannschen Energieverluste quantenhafte Energieabgaben der Kathodenstrahlelektronen zur Anregung von Plasmaschwingungen der Metallelektronen. Das Auftreten von Plasmaschwingungen im Elektronengas der Metalle vermutete schon M. Steenbeck [40]. Aus der Theorie folgt:

$$e_0 \Delta U_R = h \cdot \nu = \frac{h \cdot e_0}{\sqrt{\pi \cdot m_0}} \sqrt{n} = 3{,}74 \sqrt{\frac{n}{10^{22}}} \text{ eV}.$$

$e_0$ und $m_0$ bedeuten Ladung und Masse des Elektrons, $h$ das Plancksche Wirkungsquantum und $\nu$ die Frequenz der Plasmaschwingung. $n = w \frac{L \cdot \varrho}{A}$ ist die Teilchenzahldichte der „freien" Elektronen. ($L$ = Loschmidt-Zahl, $\varrho$ = Dichte, $A$ = Atomgewicht, $w$ = Wertigkeit). Als frei sind

in diesem Sinne alle Elektronen zu betrachten, die zu Plasmaschwingungen befähigt sind; es sollen darunter nicht nur die Leitungselektronen verstanden werden. Rechnet man sämtliche Valenzelektronen, die sich vor den übrigen durch ihre verhältnismäßig lockere Bindung auszeichnen, dazu, so ergeben sich die in folgender Tabelle 1 zusammengestellten berechneten Werte für Gold, Platin und Wolfram (Anzahl $w$ der „freien" Elektronen pro Atom = *höchste* Wertigkeit) im Vergleich zu den in den Isochromaten beobachteten Stufenbreiten.

Die nach dieser Theorie berechneten quantenhaften Energieverluste stimmen mit den experimentell ermittelten Werten gut überein. Die Abweichungen sind kleiner als 10%. (In der Platin-Isochromate erkennt man am Anfang auch eine Stufe von 13 V Breite. 13,6 eV errechnet man mit $w = 2$ für Platin.)

*Tabelle 1*

| Antikathodenmetall | Berechnet $h \cdot \nu = \frac{h \cdot e_0}{\sqrt{\pi \cdot m_0}} \sqrt{n} = 3{,}74 \sqrt{\frac{n}{10^{22}}}$ eV | Mittlere Stufenbreite $\Delta U_R$ in den Isochromaten |
|---|---|---|
| Gold ($w = 3$) . . | 15,7 eV | 15 V |
| Platin ($w = 4$) . . | 19,2 eV | 21 V |
| Wolfram ($w = 6$) . . | 23,0 eV | 24—25 V |

Der Wirkungsquerschnitt $Q_R$ für die Ruthemannschen Energieverluste ist noch nicht gemessen. W. Lang [*18*] hat beobachtet, daß Elektronen von 7,5 kV, welche durch 350 Å dicke Aluminiumschichten hindurchtreten, sechs aufeinanderfolgende diskrete Energieverluste erlitten haben können. Man kann daraus folgern, daß $Q_R$ nicht sehr verschieden ist von den Ionisierungsquerschnitten von Gasatomen durch Elektronen gleicher Geschwindigkeit. Neben dem diskreten besteht noch ein kontinuierliches Energieverlustspektrum, welches sich zu höheren $e_0 \Delta U$-Werten erstreckt, je größer aber die Energieabgabe, desto seltener ist sie.

Mit Hilfe des Whiddingtonschen Gesetzes kann man unter der idealisierenden Annahme, daß nur die diskreten Energieabgaben für die Energieverzehrung der Elektronen maßgebend sind, versuchsweise den Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse abschätzen. Man findet für 7,5 kV-Elektronen in Aluminium einen Wirkungsquerschnitt, der nicht sehr viel größer ist als der aus der Arbeit von Lang zu entnehmende, welcher übrigens mit dem nach der Theorie von Pines und Bohm berechneten Wirkungsquerschnitt gut übereinstimmt. Jedenfalls erscheint es berechtigt, den diskreten Ruthemannschen Energieverlusten einen verhältnismäßig großen Anteil an der Energieverzehrung der Elektronen in Metallen zuzuschreiben.

Der Wirkungsquerschnitt $Q_{\text{Phot}}$ für die Ausstrahlung eines Photons mit einer Frequenz in der Nähe der Grenzfrequenz $\nu_0$ ist außerordentlich

klein. Die Gesamtausbeute (Nutzeffekt) an Bremsstrahlung für Elektronen von 2 kV aus einer massiven Antikathode ist von der Größenordnung $10^{-4}$.

Der Wirkungsquerschnitt für die Photonenerzeugung ist also sicher um einige Größenordnungen kleiner als der Wirkungsquerschnitt für die diskreten Energieverluste $e_0 \Delta U_R$. Dies dürfte besonders gut erfüllt sein bei niedrigen Spannungen. Denn je kleiner die Elektronenenergie ist, um so kleiner ist die Ausbeute an Bremsstrahlung, um so größer aber sicherlich (ebenso wie die Ionisierungswahrscheinlichkeit von Gasatomen) der Anregungsquerschnitt eines RUTHEMANNschen Energieverlustes, der jedoch für kleine Energieänderungen als konstant angesehen werden kann. Nach der Theorie von PINES und BOHM nimmt der Wirkungsquerschnitt für die diskreten Energieverluste tatsächlich mit abnehmender Energie zu.

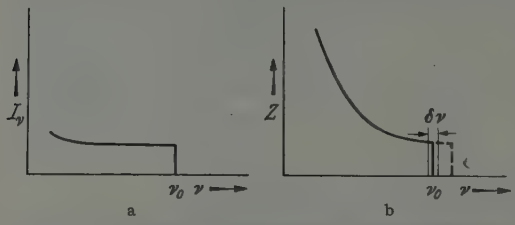



Fig. 9a u. b. a Spektrale *Intensitätsverteilung* der Röntgenbremsstrahlung aus dünner Antikathode. b *Zahl* der Photonen in Abhängigkeit von der Frequenz

Die spektrale Intensitätsverteilung der Röntgenbremsstrahlung aus dünner Schicht, in der die Elektronen keine WHIDDINGTONschen Geschwindigkeitsverluste erleiden, ist nach experimenteller Erfahrung sowohl (H. AMREHN und H. KULENKAMPFF [*1*]), als nach der von SOMMERFELD [*39*] gegebenen Theorie in einem weiten Spektralgebiet von der Frequenz unabhängig, wie in Fig. 9a dargestellt.

In unmittelbarer Nähe der Grenzfrequenz $\nu_0$ ist im Frequenzintervall $\delta\nu$ nicht nur die *Intensität* $I_\nu$, sondern wegen $I_\nu \delta\nu = z \cdot h \cdot \nu$ auch die *Zahl* $z$ der je Zeiteinheit emittierten Photonen ungefähr konstant (Fig. 9b). Geringfügige Erhöhung der Elektronenenergie verschiebt wohl die Grenzfrequenz zu höheren Werten, die Zahl der im Frequenzbereich $\delta\nu$ um $\nu_0$ ausgestrahlten Photonen bleibt aber annähernd konstant.

Wir lassen $N_0$ Elektronen mit einer Energie, die nur wenig größer ist als $e_0 U_0$, in die Antikathode eindringen. Sie behalten diese Energie bis sie einen diskreten Energieverlust $e_0 \Delta U_R$ erleiden. Nur ein vernachlässigbar kleiner Bruchteil dieser $N_0$ Elektronen scheide durch Röntgenstrahlerzeugung oder durch anderweitige Energieabgaben aus. Die Zahl $Z$ der emittierten Photonen mit Energien von $h \cdot \nu_0$ bis $h \cdot (\nu_0 + \delta\nu)$ ist der Summe $S$ der Wege proportional, die die Elektronen bis zu ihrem ersten Energieverlust $e_0 \Delta U_R$ zurücklegen:

$$Z = a \cdot Q_{\text{Phot}} \cdot S \cdot \delta\nu.$$

In einer Schicht mit der Dicke $dx$ in der Tiefe $x$ erfahren $dN = n \cdot Q_R \cdot N \cdot dx$ Elektronen den Energieverlust $e_0 \Delta U_R$, wo $N$ die Anzahl der in der Tiefe $x$ noch vorhandenen Elektronen ohne Energieverlust und $n$ die Atomzahldichte ist. Dann ist

$$dN = n \cdot Q_R \cdot N_0 \cdot e^{-n Q_R \cdot x} dx$$

und die Summe ihrer Wege

$$dS = x \cdot dN = n \cdot Q_R \cdot N_0 \cdot e^{-n Q_R \cdot x} x \cdot dx.$$

Hieraus ergibt sich durch Integration von 0 bis $\infty$

$$S = \frac{N_0}{n \cdot Q_R} = N_0 \cdot \lambda_R,$$

wo $\lambda_R$ die Bedeutung einer mittleren freien Weglänge hat.

Nach dem Stoß ist die Energie eines jeden Elektrons zu klein, um die Frequenz $\nu_0$ auszustrahlen. Daran ändert sich nichts, wenn die Voltgeschwindigkeit der Elektronen bis an $(U_0 + \Delta U_R)$ eV heran gesteigert wird. Zwischen $U_0$ und $U_0 + \Delta U_R$ bleibt wegen der Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts $Q_R$ von der Geschwindigkeit die Summe aller Elektronenwege konstant gleich $S$, und wegen der Unabhängigkeit von $Q_{\text{Phot}}$ von der Geschwindigkeit bleibt daher auch die Zahl $Z$ der im Frequenzintervall $\nu_0 \ldots \nu_0 + \delta\nu$ emittierten Photonen unverändert.

Erst wenn die Energie der Elektronen größer wird als $e_0 \cdot (U_0 + \Delta U_R)$, vermögen sie auch nach dem ersten unelastischen Stoß Photonen mit der Frequenz $\nu_0$ zu erzeugen. Da in dem kleinen hier in Frage kommenden Spannungsbereich oberhalb $U_0$ sowohl $Q_R$ als auch $Q_{\text{Phot}}$ von der Spannung praktisch unabhängig sind, und da die Summe aller Elektronenwege bis zu den zweiten unelastischen Stößen wegen $Q_{\text{Phot}} \ll Q_R$ aber wieder gleich $N_0 \cdot \lambda_R$ ist, ist also auch die Zahl der zwischen den ersten und zweiten Stößen emittierten Photonen mit der Frequenz $\nu_0 \ldots \nu_0 + \delta\nu$ annähernd gleich der Anzahl, die vor den ersten Stößen ausgestrahlt wurde. Nach Überschreiten von $U_0 + \Delta U_R$ muß sich also die Zahl der erzeugten Photonen verdoppeln, und aus dem gleichen Grunde wie im Spannungsintervall $U_0 \ldots U_0 + \Delta U_R$ der ersten Stufe bleibt nun die Photonenzahl bei Energiesteigerung bis auf $e_0(U_0 + 2\Delta U_R)$ konstant. Nach deren Überschreitung tritt eine dritte Stufe mit dreifacher Photonenzahl auf usw.*.

Das hier entwickelte Bild ist natürlich zu einfach, und es sind Effekte zu berücksichtigen, die die bei steigender Spannung beobachtete Verwischung der Stufenstruktur verursachen.

* J. A. Bearden und G. Schwarz [2] deuten die treppenförmige Struktur ihrer Isochromaten ebenfalls durch wiederholte unelastische Stöße.

Für die Ausglättung der höheren Stufen wird in erster Linie das sich dem diskreten überlagernde kontinuierliche Energieverlustspektrum verantwortlich sein (in dem unter anderem auch Energieabgaben zur Erzeugung sehr weicher Photonen enthalten sind).

Aber auch die mit wachsender Eindringtiefe zunehmende Streuung der Elektronen in der Antikathode und die Tatsache, daß die Eindringtiefen bis zum 1., 2., ... Energieverlust bzw. bis zum Ausstrahlungsprozeß sehr verschieden sind*, was wiederum verschieden große Absorptionswege der (streifend!) aus der Antikathode austretenden Röntgenstrahlen zur Folge hat, können zu einer Glättung der Treppenform und Schwächung der höheren Stufen beitragen.

Die Ruthemannschen Energieverluste sind dem Abstand der Stellen steilsten Anstiegs in den einzelnen Stufen der Isochromate zuzuordnen.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen sei als wesentliche Voraussetzung für die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung der Stufenstruktur noch einmal besonders hervorgehoben: Die diskreten Energieabgaben $e_0 \Delta U_R$ sind nicht selten im Vergleich zu allen anderen vorkommenden Energieverlusten der gleichen oder kleinerer Größenordnung.

### *II. Zur Deutung des Minimums*

Das in Bremsstrahl-Isochromaten in der Nähe der Grenzspannung auftretende Minimum ist von J. Lindhard [*20*], B. R. A. Nijboer [*26*] und J. W. M. Du Mond [*8*] diskutiert und auf verbotene Zonen im Energiespektrum der Elektronen im periodischen Potentialfeld des Antikathodenmaterialgitters zurückgeführt worden.

Der Einfluß verbotener Energiezonen auf die Bremsstrahlenerzeugung im Gitter des Antikathodenmaterials beruht im wesentlichen auf folgendem: Der Ausstrahlungsprozeß $e_0(U_0 + \Delta U) = h\nu_0 + e_0 \Delta U$ kann nicht stattfinden, wenn die Elektronenrestenergie $e_0 \Delta U$ nicht im Energiespektrum untergebracht werden kann**.

* In den vorangegangenen Überlegungen wurde mehrfach das Spektrum der Bremsstrahlung aus dünner Antikathode zur Abschätzung der Anzahl der zwischen zwei unelastischen Stößen ausgestrahlten Röntgenquanten herangezogen. Unter einer „*dünnen* Antikathode" als Aufbauelement einer massiven Antikathode ist eine Schicht zu verstehen, die nur durch den *Strahlungsweg S* definiert ist, geometrisch aber keine feste Dicke besitzt. $\lambda_R = S/N_0$ ist nur ein Maß für die mittlere Dicke einer „dünnen Antikathode" und ist überdies von der Energie der Elektronen abhängig. Die Aussage, daß der Strahlungsweg $S = N_0 \cdot \lambda_R$ ist, bedeutet daher nicht, daß jedes Elektron bis zum 1., 2., 3., ... Energieverlust den gleichen Weg in der Antikathode zurücklegt. Vielmehr sind die Eindringtiefen bis zum Energieverlust sehr verschieden, und diese Unterschiede werden um so größer, je tiefer die Elektronen eindringen.

** Über den Einfluß der Richtungsabhängigkeit der Gitterperiodizität auf die verbotenen Energiezonen siehe Kronig [*16*], [*17*].

Nijboer und du Mond weisen jedoch darauf hin, daß das Minimum auf Grund dieser Deutung nur in Isochromaten aus dünnen Antikathoden verständlich ist, während bei massiven Antikathoden die Whiddingtonschen Geschwindigkeitsverluste, deren Spektrum rein kontinuierlich angenommen wird, das Zustandekommen eines Minimums verhindern sollten.

Nun tritt das Minimum, z.B. in Wolfram-Isochromaten, im Bereich der ersten Stufe auf, die dem Intervall zwischen Null und dem ersten diskreten Energieverlust $e_0 \cdot \Delta U_R$ im Energieverlustspektrum der Elektronen entspricht. In diesem Intervall hat das Geschwindigkeitsverlustspektrum nach den Messungen von Ruthemann, Lang, Möllenstedt u.a. (s. S. 513/14) für fast alle Metalle eine tiefe Lücke. Das heißt aber, daß die Elektronen im Bereich der ersten Stufe nur unbedeutende Energieverluste erleiden, was praktisch den Verhältnissen bei einer dünnen Antikathode gleichkommt. Somit ist also das Auftreten des Minimums auch in Isochromaten aus massiven Antikathoden zu verstehen.

Während in den Röntgenabsorptionsspektren auf der kurzwelligen Seite einer Kante eine mehr oder weniger große Anzahl von Minima auftritt [*5*], [*6*], [*14*], [*38*], die Kronig [*16*], [*17*], der seine Theorie durch Messungen von Coster und Veldkamp [*5*], [*6*] bestätigt fand, ebenfalls dem Einfluß des periodischen Gitterpotentials zuschreibt, beobachtet man in Bremsstrahl-Isochromaten nicht mehr als ein Minimum. Warum das Minimum nicht auch in unseren Gold- und Platin-Isochromaten auftritt, ist noch nicht geklärt.

Während wir den Isochromatenverlauf nur im Bereich der ersten Stufe auf die Wirkung einer dünnen Antikathode zurückführen, faßt Du Mond die Ohlinschen Isochromaten ganz als Isochromaten aus effektiv dünner Antikathode auf. Er begründet dies damit, daß infolge der niedrigen Röntgenröhrenspannung und der damit verbundenen großen Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode im wesentlichen nur die Röntgenquanten aus der Antikathode austreten könnten, welche von Elektronen erzeugt werden, die bis zur Ausstrahlung noch nicht tief in die Antikathode eingedrungen sind. Demzufolge sollte die Voraussetzung für eine effektiv dünne Schicht für unsere Isochromaten erst recht erfüllt sein, denn sie wurden bei einer noch niedrigeren Spannung aufgenommen als die Ohlinschen, und die Eindringtiefen der Elektronen bis zur Photonenausstrahlung waren gegenüber den Absorptionswegen der Röntgenstrahlen wegen ihres streifenden Austritts aus der Antikathode besonders klein. Daß aber trotzdem Röntgenquanten in großer Zahl streifend aus der Antikathode austreten, die erzeugt worden sein müssen, nachdem die Elektronen bereits 200 eV und mehr Energie verloren hatten, zeigt der noch immer steigende Verlauf unserer Isochromaten bei über 200 V oberhalb der Grenz-

spannung (vgl. z.B. Fig. 10 und 11). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum Deutungsversuch von DU MOND und spricht für eine beträchtliche Rückdiffusion der Elektronen in der Antikathode. Aber auch Unebenheiten der Antikathodenoberfläche können mit dazu beitragen.

### E. Messungen an dünnen aufgedampften Schichten

Anschließend an die Messungen mit massiven Antikathoden wurden Isochromaten aus dünnen Gold- und Wolframschichten aufgenommen,

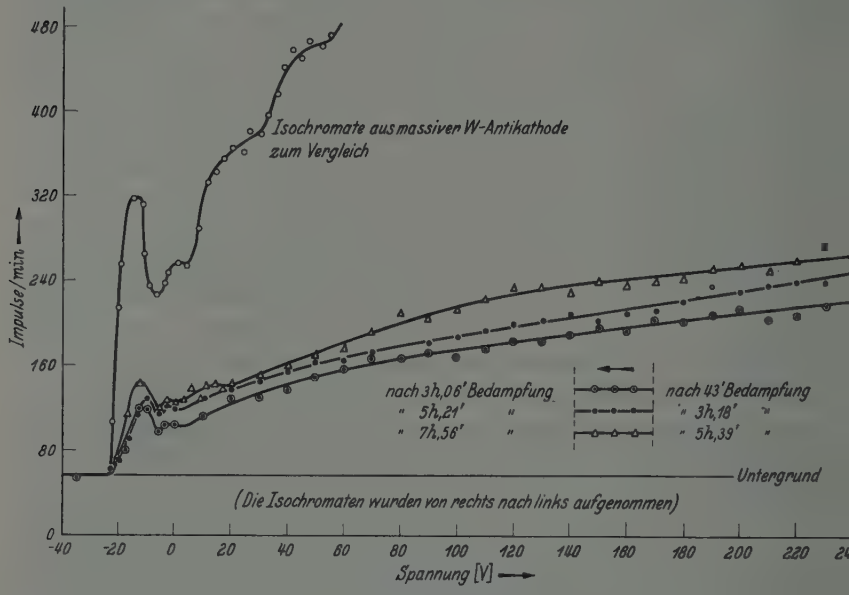



Fig. 10. Isochromaten aus dünnen Wolframschichten

um gegebenenfalls Aufschluß über den Wirkungsquerschnitt der diskreten RUTHEMANNschen Energieverluste zu erhalten. Die Goldschichten wurden teils außerhalb, meistens aber unmittelbar vor der Messung in der Röntgenröhre selbst auf ein poliertes Aluminium- oder Berylliumblech aufgedampft. Die dünnen Wolframschichten entstanden durch das von der weißglühenden Kathode auf das Anodenblech abdampfende Wolfram während der Messung. Eine niedrige Ordnungszahl des bedampften Materials war erforderlich, um den Strahlungsuntergrund möglichst klein zu halten. Freitragende dünne Schichten konnten nicht verwendet werden, da sie die aus Intensitätsgründen erforderliche Strombelastung nicht ausgehalten hätten.

Die Isochromaten (Fig. 10 und 11) zeigen im ganzen Spannungsbereich oberhalb der Grenzspannung ein ziemlich gleichmäßiges An-

wachsen der Intensität mit wachsender Schichtdicke, so daß aus den Meßergebnissen eine Abschätzung der „mittleren freien Weglänge" $\lambda_R$ zwischen zwei diskreten Energieabgaben $e_0 \Delta U_R$ nicht möglich ist.

Für Abweichungen vom Isochromatenverlauf einer homogen dünnen freitragenden Schicht kommen folgende Ursachen in Frage:

1. Der Strahlungsuntergrund des bedampften Aluminium- bzw. Berylliumblechs,

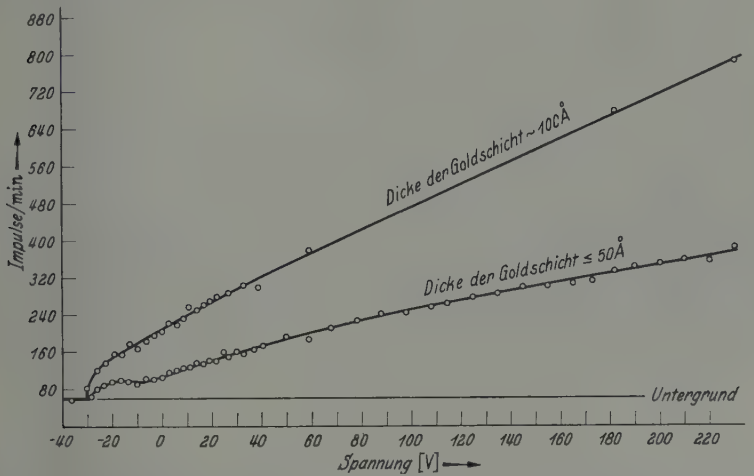



Fig. 11. Isochromaten aus dünnen Goldschichten. (Die Dicke der aufgedampften Schichten wurde aus der Menge des verdampften Goldes und dem Abstand der Antikathode von der Verdampfungswendel abgeschätzt)

2. der Strahlungsbeitrag der aus der Unterlage in die aufgedampfte Schicht rückdiffundierten Elektronen,

3. Inselbildung des aufgedampften Goldes bzw. Wolframs.

Abschließend danke ich für viele fruchtbare Diskussionen besonders Herrn Professor Dr. Chr. Gerthsen, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir ihre Durchführung ermöglichte. Ihm verdanke ich auch die Erklärung der Stufenstruktur. Mein Dank gebührt ferner Herrn Dr. M. Pollermann für wertvolle Ratschläge zur Konstruktion der Apparatur, sowie Herrn Dr. K. Ulmer und Herrn Dipl.-Physiker K. Ott für anregende Diskussionen.

## Literatur

[1] Amrehn, H., u. H. Kulenkampff: Z. Physik **140**, 452 (1955). — [2] Bearden, J. A., and G. Schwarz: Phys. Rev. **79**, 674 (1950). — [3] Bearden, J. A., F. T. Johnson and H. M. Watts: Phys. Rev. **81**, 70 (1951). — [4] Blackstock, A. W., R. D. Birkhoff and M. Slater: Phys. Rev. **95**, 303 (1954). — [5] Coster, D., u. J. Veldkamp: Z. Physik **70**, 306 (1931). — [6] Coster, D., u. J. Veldkamp: Z. Physik **74**, 191 (1932). — [7] Du Mond, J. W. M., and V. L. Bollman: Phys. Rev. **51**, 400 (1937). — [8] Du Mond, J. W. M.: Phys. Rev. **72**, 276 (1947). — [9] Felt, G. L., J. N. Harris and J. W. M. Du Mond: Phys. Rev. **92**, 1160

(1953). — [10] Friedmann, H.: Naturwiss. **41**, 569 (1954). — [11] Haworth, L. J.: Phys. Rev. **48**, 88 (1935). — [12] Haworth, L. J.: Phys. Rev. **50**, 216 (1936). — [13] Johann, H. H.: Z. Physik **69**, 185 (1931). — [14] Johnston, J. E.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **35**, 108 (1939). — [15] Kleinn, W.: Optik **11**, 226 (1954). — [16] Kronig, R. de L.: Z. Physik **70**, 317 (1931). — [17] Kronig, R. de L.: Z. Physik **75**, 191 (1932). — [18] Lang, W.: Optik **3**, 233 (1948). — [19] Laude, F.: Funktechnik **3**, 88 (1953). — [20] Lindhard, J.: Ark. Mat., Astr. Fysik, Ser. B **31**, No. 7 (1945). — [21] Marton, L., and L. B. Leder: Phys. Rev. **94**, 203 (1954). — [22] Marton, L., and L. B. Leder: Phys. Rev. **95**, 1345 (1954). — [23] Möllenstedt, G.: Optik **5**, 499 (1949). — [24] Nilsson, Å., u. P. Ohlin: Ark. Mat., Astr. Fysik, Ser. A **33**, No. 23 (1946). — [25] Nilsson, Å.: Ark. Fysik **6**, Nr. 49 (1953). — [26] Nijboer, B. R. A.: Physica, Haag **12**, 461 (1946). — [27] Ohlin, P.: Ark. Mat., Astr. Fysik, Ser. A **29**, No. 3 (1942). — [28] Ohlin, P.: Ark. Mat., Astr. Fysik, Ser. A **31**, No. 9 (1944). — [29] Panofsky, K. H., A. E. S. Green and J. W. M. Du Mond: Phys. Rev. **62**, 214 (1942). — [30] Pines, D., and D. Bohm: Phys. Rev. **85**, 338 (1952). — [31] Pines, D.: Phys. Rev. **92**, 626 (1953). — [32] Rudberg, E.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **127**, 111 (1930). — [33] Rudberg, E.: Phys. Rev. **50**, 138 (1936). — [34] Rudberg, E., and J. C. Slater: Phys. Rev. **50**, 150 (1936). — [35] Ruthemann, G.: Naturwiss. **29**, 648 (1941). — [36] Ruthemann, G.: Ann. Physik **2** (6), 113 (1948). — [37] Schwarz, G., and G. L. Rogosa: Phys. Rev. **92**, 88 (1953). — [38] Skinner, H. W. B., and J. E. Johnston: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **161**, 420 (1937). — [39] Sommerfeld, A.: Atombau und Spektrallinien, Bd. 2. 1951. — [40] Steenbeck, M.: Z. Physik **76**, 260 (1932).

Dr. L. Albert, Karlsruhe, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 533—537 (1956)

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

# Die ABBE-Experimente als Meßmethoden für die absolute Lichtphase*

Von

A. LOHMANN

Mit 2 Figuren im Text

*(Eingegangen am 10. Oktober 1955)*

Absolute Lichtphasenänderungen konnten bisher mit Hilfe von 2- oder 3-Spaltinterferenzen in einfacher Weise gemessen werden. Hier wird gezeigt, daß sich eine Phasenmessung auch dann ausführen läßt, wenn man statt der mechanischen Spalte die —1. und +1. Ordnung bzw. —1., 0. und +1. Ordnung eines Gitters benutzt. Dieses Vorgehen besitzt gegenüber den älteren Verfahren eine Reihe von Vorteilen (größere Lichtstärke, Wellenlängenunabhängigkeit, konstante Streifenabstände), die besonders für eine Anwendung der Methode in nicht sichtbaren Spektralgebieten von Bedeutung sind. Die erzielten Vorteile beruhen darauf, daß in den Gitterbeugungsordnungen andere Kohärenzverhältnisse vorliegen als in den Beugungsspalten.

Das Wesentliche bei den Zweistrahlinterferenzen ist bekanntlich die Erzeugung von zwei kohärenten Lichtquellen. Berühmte Beispiele dafür sind die Doppelspaltbeugung von THOMAS YOUNG und der Doppelspiegelversuch von FRESNEL. Bei der Doppelspaltbeugung fungieren

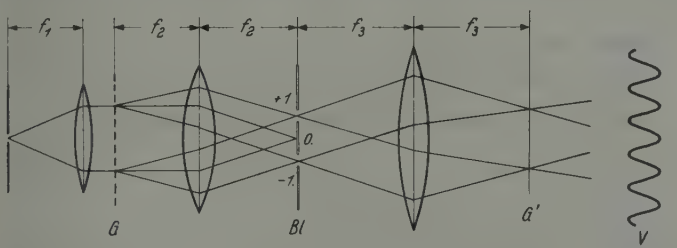



Fig. 1. Erzeugung von Doppelspaltinterferenzen durch verstümmelte Gitterabbildung. Die Blende läßt nur —1. und +1. Ordnung hindurchtreten. *G* Gitter, *Bl* Blende, *G'* Bild des Gitters, *V* Amplitudenverteilung in Ebene *B*. Wenn eine phasenschiebende Schicht vor Öffnung —1 oder +1 in *Bl* gebracht wird, verschiebt sich *V*

die beiden Beugungsspalte als kohärente Lichtquellen und beim Doppelspiegel sind es die beiden virtuellen Spiegelbilder der eigentlichen Lichtquelle.

Hier soll gezeigt werden, daß man auch die Gitterbeugung zur Erzeugung von kohärenten Lichtquellen benutzen kann. Die in Fig. 1

* Teil aus Dissertation Hamburg, vgl. auch Phys. Verhandl. **90** (1954).

dargestellte Anordnung wurde schon von ABBE benutzt, allerdings zu einem anderen Zweck[1-9], nämlich zur Demonstration des Auflösungsvermögens bei der Abbildung von Nichtselbstleuchtern. Das Gitter $G$ wird mit einer ebenen Welle beleuchtet. In der hinteren Brennebene des Objektives $L$ entsteht die FRAUNHOFERsche Beugungsfigur des Gitters. Wir benutzen nun als kohärente Lichtquelle das $+1$. und $-1$. Gitterbeugungsmaximum. Alle übrigen Beugungsordnungen werden weggeblendet („verstümmelte Gitterabbildung"). Die beiden Lichtquellen erzeugen im Bildraum die bekannten Zweistrahlinterferenzstreifen.

Ganz ähnlich kann man auch Dreistrahlinterferenzen erzeugen, indem man *drei* Gitterbeugungsmaxima durch die Blende hindurchläßt (Fig. 2).

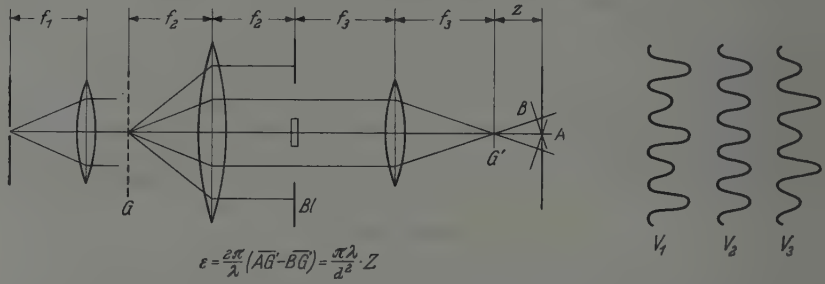



Fig. 2. Erzeugung von Dreispaltinterferenzen durch verstümmelte Gitterabbildung. Bezeichnungen wie in Fig. 1. Die $-1$., 0., $+1$. Ordnung tritt durch die Blende $Bl$ hindurch. Die Phasendifferenz $\varepsilon$ zwischen dem mittleren und den beiden äußeren Strahlen ändert sich proportional $z$. Die Fläche $AB$ ist eine Ebene gleicher Phase für das äußere Bündel. Die Verteilungen $V_1, V_2, V_3$ gelten für verschiedene $z$. Die Amplitudenverteilung ist ortsfest, nur das Verhältnis benachbarter Maxima ändert sich

Dreistrahlinterferenzen kann man bekanntlich nach dem Meßprinzip von VÄISÄLÄ-ZERNIKE[10-16] zur Messung der absoluten Lichtphase

[1] ABBE, E. (O. LUMMER u. F. REICHE): Die Bildentstehung im Mikroskop. Braunschweig 1910.
[2] WOLFKE, M.: Ann. Ph. (4) **34**, 277 (1911).
[3] WOLFKE, M.: Ann. Ph. (4) **37**, 96, 797 (1912).
[4] WOLFKE, M.: Ann. Ph. (4) **38**, 385 (1912).
[5] WOLFKE, M.: Ann. Ph. (4) **39**, 569 (1912).
[6] WOLFKE, M.: Ann. Ph. (4) **40**, 194 (1913).
[7] GEHRCKE, E.: Handbuch der physikalischen Optik, Bd. 1, S. 470. 1927.
[8] HORN, W.: Patentschriften der Fa. E. Leitz, Wetzlar, DBP Kl 42 h, Gr. 3411 Nr. 815410; 836216; 843611; 852462; 899282; 904703.
[9] KRAUSHAAR: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 480 (1950).
[10] VÄISÄLÄ, Y.: Ann. Univ. fenn. Aboensis, Ser. A **1** (1922/23).
[11] PICHT, J., u. H. JENSEN: Z. Instrumentenkde. **61**, 361 (1941).
[12] ZERNIKE, F.: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 326 (1950).
[13] FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **130**, 304 (1951).
[14] MENZEL, E.: Naturwiss. **39**, 398 (1952).
[15] RENET, C., u. J. VIENOT: Rev. Opt. **32**, 27 (1953).
[16] STROHMEIER, K.: Z. Physik **135**, 44 (1953).

benutzen. Bei unserer Anordnung bringen wir dazu die zu untersuchende dünne Schicht an den Ort des nullten Gitterbeugungsmaximums. Durch die Phasenverzögerung, die die dünne Schicht hervorruft, verändert sich die Form der Dreistrahlinterferenzen.

Durch Verschiebung des Okulares in der $z$-Richtung läßt sich eine vorgebbare Phasendifferenz $\varepsilon$ zwischen dem mittleren und den beiden seitlichen Bündeln erhalten. Zwischen $\varepsilon$ und der Okularverschiebung $z$ (gemessen von $G'$ in Fig. 2) erhält man für die Näherung $(\lambda/d)^2 \ll 1$ den Zusammenhang

$$\varepsilon = \frac{\pi \cdot \lambda}{d^2} \cdot z, \tag{1}$$

wobei $d$ die Gitterkonstante und $\lambda$ die Wellenlänge des Lichtes bedeuten.

Bei der Messung wird zunächst ohne Schicht im Strahlengang durch Verschieben des Okulars auf „Intensitätsgleichheit" eingestellt (vgl. Fig. 2 rechter Teil). Dann wird die Schicht in das mittlere Bündel gebracht und das Okular so lange verschoben bis wieder Intensitätsgleichheit erreicht ist. Aus der Okularverschiebung kann mit Hilfe von (1) die von der Schicht verursachte Phasenänderung berechnet werden.

Zur Erzielung der optimalen Einstellungsgenauigkeit ist es erforderlich, daß die Amplitude der $+1$. und $-1$. Beugungsordnung gleich und ihre Summe gleich der Amplitude der nullten Ordnung ist. Dies kann entweder durch polarisationsoptische Hilfsmittel[17] erreicht werden oder durch Wahl eines geeigneten Gitters. Bei den früher benutzten Balkengittern[18] besitzen die $-1$. und $+1$. Ordnungen stets gleiche Amplitude.

Eine Variante dieser Methode besteht darin, daß man nicht das Okular, sondern das Beugungsgitter verschiebt. Auch in diesem Falle wird der Zusammenhang zwischen der Gitterverschiebung und der Phasenänderung durch Gl. (1) gegeben.

Ausführliche Überlegungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, ergaben, daß die Methode der verstümmelten Gitterabbildung gegenüber den älteren Dreispaltverfahren eine Reihe von Vorteilen besitzt:

1. Um scharfe Interferenzstreifen zu erhalten, muß das Gitter bzw. der Dreifachspalt mit kohärentem Licht beleuchtet werden. Dies bedeutet eine Beschränkung der maximal zulässigen Breite des Eingangsspaltes und damit der Lichtstärke. Bei der hier beschriebenen Methode muß die Bedingung

$$\frac{2b}{f_1} \leq \frac{\lambda}{2d} \cdot \frac{\pi}{\varepsilon} \tag{2}$$

[17] Fleischmann, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).
[18] Fleischmann, R., u. A. Lohmann: Z. Physik **137**, 362 (1954).

erfüllt sein. ($\varepsilon$ Phasenänderung der Schicht, $2b$ Spaltbreite des Eingangsspaltes, $f_1$ Brennweite der ersten Linse, vgl. Fig. 2, $\lambda$ Lichtwellenlänge, $d$ Gitterkonstante.)

Bei dem Dreispaltverfahren gilt dagegen die Bedingungsgleichung

$$\frac{2b}{f_1} \leqq \frac{\lambda}{20D}, \tag{3}$$

wo $D$ den Spaltabstand bedeutet. Er entspricht im vorliegenden Fall der verstümmelten Gitterabbildung dem Abstand der Spaltbilder, der $f_2 \cdot \lambda/d$ ist.

Liegt die zu messende Phasenänderung $\varepsilon$ nahe bei 0, dann kann bei der Gitterabbildung der Eingangsspalt sehr breit gemacht werden, wie aus Gl. (2) zu ersehen ist. Dies ist beim Dreispaltverfahren nicht der Fall.

Sollen dagegen Phasenänderungen bis zu $\varepsilon = \pi$ gemessen werden, dann haben Gl. (2) und (3) die gleiche Gestalt. Trotzdem ist die Methode der verstümmelten Gitterabbildung dem Dreispaltverfahren im allgemeinen auch in diesem Fall überlegen, da es für die praktische Ausführung der Messung von großer Wichtigkeit ist, eine genügend weite Trennung der drei Bündel zu erreichen, um die zu untersuchende Schicht vor das mittlere Bündel bringen zu können. Beim Dreispaltverfahren ist eine große Eingangsbreite $2b$ nur dann möglich, wenn der Spaltabstand $D$ klein gemacht wird [vgl. Gl. (3)]. Dies bedeutet aber eine geringe Trennung der Bündel. Bei der Gitterabbildung dagegen erhält man eine große Trennung der Beugungsordnungen bei kleinem $d$. In diesem Falle sind also die *Forderungen nach großer Lichtstärke und guter Bündeltrennung gleichzeitig zu erfüllen.* Wenn z.B. $D = 2$ mm gewählt wird und $d = 0{,}2$ mm, dann kann der Eingangsspalt 10mal weiter geöffnet werden als beim Dreifachspalt.

2. Die Umhüllungskurve der Interferenzstreifen ist bei dem hier angegebenen Verfahren eben*. Dadurch ist eine sauberere Einstellung auf gleiche Streifenhelligkeit möglich als beim Dreispaltverfahren, das eine glockenförmige Umhüllungskurve aufweist.

3. Der Interferenzstreifenabstand ist unabhängig von der Wellenlänge des benutzten Lichtes. Dies ersieht man ohne weiteres aus dem Umstand, daß die Streifen am Bildort des Gitters beobachtet werden. Diese Tatsache erlaubt einen einfachen Übergang von sichtbarem zu unsichtbarem Licht ohne zusätzliche Justierarbeit. Aus demselben Grund leidet die Streifenschärfe nicht, wenn nicht mehr streng monochromatisch beleuchtet wird (mehr Intensität!). Diese Vorteile wirken sich besonders in der nachfolgenden Arbeit von H. J. Bolle aus.

* Vgl. Fig. 2 der folgenden Arbeit von Bolle.

4. Der Streifenabstand ist nicht von der Stellung des Okulares abhängig. Auch dieser Umstand erleichtert das Justieren wesentlich.

Eine ausführliche Theorie der hier angegebenen Phasenmethode und eine Diskussion der möglichen Fehlereinflüsse wird an einer anderen Stelle mitgeteilt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. R. Fleischmann für viele fördernde Diskussionen danken.

Ferner gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft mein Dank für ein Stipendium, das mit unter anderem die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Dr. A. Lohmann, Braunschweig,
Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 538—547 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

# Ein lichtstarkes Abbildungsverfahren zur Messung von Differenzen absoluter Lichtphasen und seine Anwendung zur Bestimmung optischer Konstanten des Kaliums im ultravioletten Spektralbereich

Von

H.-J. Bolle

Mit 5 Figuren im Text

*(Eingegangen am 16. Oktober 1955)*

Das in der vorausgehenden Arbeit angegebene Verfahren wird aus einer zweiten Überlegung verständlich gemacht und wird quantitativ diskutiert. Die optischen Konstanten werden mit diesem Verfahren für Kalium von der Glasseite her bestimmt und Erfahrungen über Justierung und Meßgenauigkeit mitgeteilt.

## 1. Einleitung

Bei der Reflexion an einer dicken undurchlässigen Metallschicht ändert eine Lichtwelle ihre absolute Phase und ihre Amplitude. Aus den Größen der Phasenänderung und der Amplitudenänderung lassen sich die optischen Konstanten des reflektierenden Metalls nach streng gültigen Formeln berechnen[1].

Zur Messung des Phasensprunges wurden in den letzten Jahren einige Verfahren angegeben, die im sichtbaren Spektralbereich gute Genauigkeit liefern[2,3,4,5,6]. Bei dem handlichsten dieser Verfahren, dem Dreifachspaltverfahren mit Intensitätsausgleich[2,7,8], muß auf gleiche Helligkeit in einem durch Interferenz entstehenden Streifensystem eingestellt werden. Im Ultravioletten eignet sich dieses Verfahren nicht, um etwa die einzelnen Interferenzstreifen hintereinander auszublenden und ihre Intensität zu messen.

---

[1] Fleischmann, R., u. H. Schopper: Z. Physik **129**, 285 (1951).
[2] Fleischmann, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).
[3] Fleischmann, R., u. H. Schopper: Z. Physik **130**, 304 (1951).
[4] Paris, D.: Z. Physik **141**, 507 (1955).
[5] Schopper, H.: Z. Physik **135**, 516 (1953).
[6] Fleischmann, R., u. A. Lohmann: Z. Physik **137**, 362 (1954).
[7] Väisälä: Ann. Univ. fenn. Aboensis, Ser. A **1** (1922/23).
[8] Zernike, F.: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 326 (1950).

## 2. Das Gitterverfahren nach LOHMANN

A. LOHMANN[9] hat ein Verfahren angegeben, das dem Dreifachspaltverfahren in drei Punkten überlegen ist und dadurch auch im Ultravioletten angewandt werden kann. Diese drei Punkte sind:

1. Große Lichtstärke;
2. Interferenzstreifenabstand unabhängig von der Wellenlänge;
3. Waagerechte Hüllkurve der Interferenzstreifen.

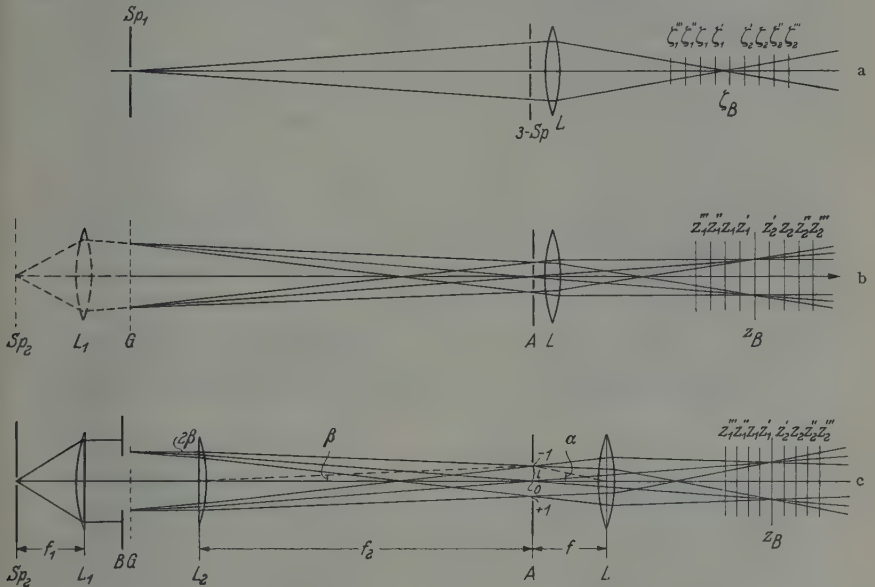



Fig. 1a—c. Übergang vom Dreispaltverfahren zur verstümmelten Gitterabbildung. a Dreispalt; b Dreispalt aus Gitterbeugung; c Anordnung ähnlich b, aber Spalt $Sp_2$ abgebildet auf $A$, Gitter $G$ auf $z_B$, Blende $A$ ins Unendliche. Der Abstand der Strahlenschnittpunkte in $z_B$ ist viel zu groß gezeichnet. Die Strahlen einer Beugungsordnung müßten rechts von $L$ natürlich parallel laufen

Der Strahlengang im üblichen Dreifachspaltverfahren ist in Fig. 1a angegeben. Zum Verfahren von LOHMANN gelangt man, indem man den Eingangsspalt $Sp_1$ durch ein Gitter ersetzt (Fig. 1b), das von links mit schwach konvergenten Wellen beleuchtet wird. Jede einzelne Gitteröffnung kann dann als ein Spalt $Sp$ aufgefaßt werden, von dem Zylinderwellen ausgehen. Benachbarte Spalte entwerfen in der Bildebene des Gitters je eine Beugungsfigur wie Fig. 2a$\alpha$. Bei geeignet gewählter Gitterkonstante fällt das zentrale Maximum des vom $n$-ten Spalt herrührenden Beugungsbildes gerade auf das erste Nebenmaximum des vom $(n-1)$-ten Spalt herrührenden Beugungsbildes. Durch Überlagerung entsteht daraus ein Bild wie Fig. 2b$\alpha$.

[9] LOHMANN, A.: Z. Physik **143**, 533 (1955).

Die Anordnung 1b kann aber auch anders beschrieben werden. Denkt man sich den gestrichelten Teil der Anordnung hinzu, so wird der Eingangsspalt $Sp_2$ unter Zwischenschalten des Gitters $G$ auf die Ebene $A$ abgebildet. In dieser entsteht die Beugungsfigur des Gitters, die aus diskreten Bildern des Eingangsspaltes besteht. Die $-1.$, 0. und $+1.$ Beugungsordnung wird durch den Dreifachspalt bei $A$ hindurchgelassen, alle übrigen Ordnungen werden ausgeblendet. Die Linse $L$ entwirft dann ein „verstümmeltes" Gitterbild in der Ebene $z_B$, das sich nur aus den drei mittleren Ordnungen zusammensetzt.

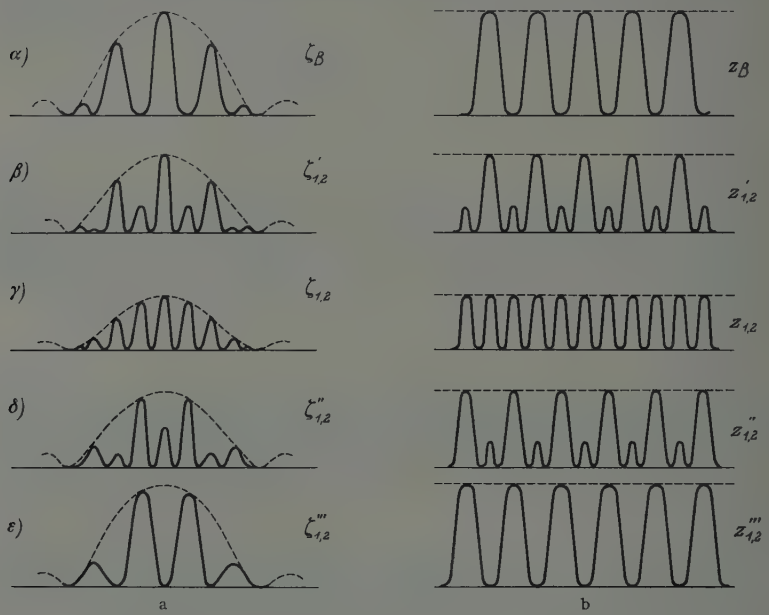



Fig. 2a u. b. Intensitätsverteilung im Interferenzbild. a beim Dreispaltverfahren; b beim Gitterverfahren; α bis ε verschiedene Stellungen des Schirmes (Photoplatte, Okular, Raster)

Schiebt man in Fig. 1a die Beobachtungsebene aus der Bildebene $\zeta_B$ heraus, so entstehen die in Fig. 2a$\beta-\varepsilon$ dargestellten Intensitätsverteilungen. Das gleiche geschieht, wenn man in der Ebene $\zeta_B$ beobachtet, wenn aber das Licht, welches den mittleren Spalt durchsetzt hat, eine Phasenverschiebung gegenüber dem Licht der beiden anderen Spalte erlitten hat. In Fig. 2b sind die entsprechenden Intensitätsverteilungen für die Anordnung in Fig. 1b dargestellt. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß sie im Gegensatz zu Fig. 2a eine *ebene* Umhüllende besitzen.

Wie Lohmann[10] gezeigt hat, kann man beim Gitterverfahren eine gute Bündeltrennung bei gleichzeitiger großer Lichtstärke erreichen.

[10] Vgl. Lohmann, A.: Diss. Hamburg 1953.

Wenn man also von der Bündeltrennung ausgeht, wie es experimentell nötig ist, dann ist das Gitterverfahren günstiger als das Dreispaltverfahren.

Verschiebt man die Linse $L$ so weit nach rechts, daß die Ebene $A$ ins Unendliche abgebildet wird, daß also die drei Ordnungen aus der Linse $L$ als ebene Wellen austreten (rechter Teil von Fig. 1c), dann ist die Gitterkonstante im Gitterbild und zwar in allen Beobachtungsebenen $z$ unabhängig vom Abstand der Beobachtungsebene von der „Dreispalt"-Ebene $A$ und — achromatische Linsen vorausgesetzt — von der Wellenlänge. Dadurch wird es möglich, die „Gleichstellung" (Fig. 2b$\gamma$) auf einfache Art und Weise mit Hilfe eines Rasters nachzuweisen. Andererseits ist der Abstand der drei „Spalte" proportional der Wellenlänge.

Man kann nun noch die Linse $L_1$ (Fig. 1b) durch zwei Linsen $L_1$ und $L_2$ (Fig. 1c) ersetzen, so daß zwischen ihnen paralleler Strahlengang herrscht. Dann kann das Gitter zwischen den Linsen $L_1$ und $L_2$ verschoben werden, ohne daß die Gitterbeugungsordnungen ihren Ort ändern. Dabei wird die Abbildung des Gitters auf die Bildebene $z = z_B$ durch $L$ und $L_2$ gemeinsam besorgt. Bei Verschiebung des Gitters verschiebt sich der Bildort des Gitterbildes. Man kann also statt einer Verschiebung der Beobachtungsebene eine Verschiebung des Gitters vornehmen.

### 3. Ableitung der Formeln zur Berechnung der Phasenänderung

Hinter der Linse $L$ in Fig. 1c sind die Lichtbündel der drei Beugungsordnungen als ebene Wellen aufzufassen. Man darf daher für den Lichtvektor $u$ den Ansatz machen[11]:

$$u_0 = A_0 e^{ikz}, \tag{1}$$

$$u_{\pm 1} = A_1 e^{ik(z\cos\alpha \pm x\sin\alpha)}, \tag{2}$$

wobei $z$ die Richtung der optischen Achse und $x$ die senkrecht auf der optischen Achse und den Gitterspalten stehende Koordinate ist. $A_m$ ist die Amplitude und die Exponentialfunktion die Phase der $m$-ten Beugungsordnung. Die Bedeutung des Winkels $\alpha$ geht aus Fig. 1c hervor. Wegen der Symmetrie des Gitters sind die Amplituden der beiden ersten Ordnungen gleich. Es soll nun angenommen werden, daß die Phase der 0. Ordnung durch irgendeinen Eingriff gegenüber der Phase der 1. Ordnungen um $\psi$ verschoben wird. Dann gilt für die 0. Ordnung im Raum hinter der Linse $L$:

$$u_0 = A_0 e^{i(kz+\psi)}. \tag{3}$$

[11] Lohmann, A.: Diss. Hamburg 1953.

Dort wo sich im Raum hinter der Linse $L$ (Fig. 1c) die drei Beugungsordnungen überlagern, ist die Intensitätsverteilung gegeben durch (vgl. Fig. 3)

$$\left.\begin{aligned} I(x,z) &= |u_0 + u_{+1} + u_{-1}|^2 \\ &= A_0^2 + 4A_1^2\cos^2(k\,x\sin\alpha) + 4A_0A_1\cos(k\,x\sin\alpha)\times \\ &\qquad \times\cos\left(k\,z\,[1-\cos\alpha]+\psi\right). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die „Gleichstellung" (Fig. 2bγ) ist dadurch charakterisiert, daß der Anteil III in Fig. 3 verschwindet. Das bedeutet nach (4):

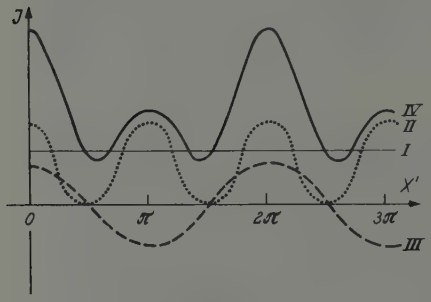



Fig. 3. Die Gesamtintensität (IV) für festes $z$ setzt sich nach (4) aus drei Anteilen zusammen, herrührend vom Bündel 0. Ordnung allein (I), von den beiden Bündeln 1. Ordnung allein (II) und von der Wechselwirkung zwischen 0. und ±1. Ordnung (III)

$$\left.\begin{aligned} k\,z\,(1-\cos\alpha)+\psi &= (m+\tfrac{1}{2})\,\pi, \\ m &\text{ ganz}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Die direkte Proportionalität zwischen $z$ und $\psi$ kann man der Formel (4) sofort entnehmen: $z$ und $\psi$ kommen nur im letzten Gliede dieser Funktion $I(x,z)$ linear vor.

Der Abstand der Maxima in $x$-Richtung ist durch die Periode der Funktion $\cos(k\,x\,\sin\alpha)$ gegeben. Diese ist unabhängig von $z$ und auch unabhängig von $\lambda$.

Herleitung: Für den in Fig. 1c eingetragenen Winkel $\beta$ gilt nach der bekannten Gitterbeugungsformel

$$\sin\beta = \lambda/d \quad (6)$$

($\lambda$ = benutzte Wellenlänge, $d$ = Gitterkonstante).

Wenn $l$ den Abstand der ersten Beugungsordnung von der 0-ten bedeutet, so ist ferner

$$\sin\beta \cong l/f_2, \quad (7)$$

$$\sin\alpha \cong l/f. \quad (8)$$

Zusammenfassung von (6), (7), (8) ergibt:

$$\sin\alpha = \frac{f_2}{f}\cdot\frac{\lambda}{d}, \qquad k\,x\sin\alpha = \frac{2\pi\,x}{d}\cdot\frac{f_2}{f}.$$

### 4. Phasenmessung mit Hilfe des neuen Verfahrens

In der Gleichstellung $z_1$ (Fig. 1c und Fig. 2bγ) besitzt das Lichtbündel der 0. Ordnung gegenüber denjenigen der 1. Ordnung die absolute Phasendifferenz $\pi/2$. In der darauffolgenden Gleichstellung $z_2$ hat

sich diese Phasendifferenz gerade um $\lambda/2$ vermindert. Die Koordinatendifferenz $z_1 - z_2$ entspricht also einer Phasenverschiebung um $\lambda/2$ oder $\pi$ zwischen dem Lichtbündel 0. Ordnung und denjenigen $\pm 1$. Ordnung. Bringt man eine Phasenverschiebung zwischen 0. und 1. Ordnung herein (Durchgang durch phasenschiebende Schicht oder Reflexion an absorbierender Schicht), so erhält man die Gleichstellungen nicht mehr bei $z_1$ und $z_2$, sondern verschoben bei $z_3$ und $z_4$. Dann gilt:

$$\psi = \frac{z_3 - z_1}{z_2 - z_1} \cdot \pi = \frac{z_4 - z_2}{z_2 - z_1} \cdot \pi .$$

### 5. Meßapparatur zur Bestimmung der durch Reflexion an Metallschichten entstehenden Phasenänderung

In Verbindung mit einer Bestimmung des Reflexionsvermögens liefert die Messung der Phasenänderung durch Reflexion $n$ und $k$ der reflektierenden Substanz. Dazu ist es notwendig die reflektierende Schicht an die Stelle des Dreifachspaltes (Ebene $A$) zu bringen, denn nur an dieser Stelle sind die drei Lichtbündel sauber getrennt.

Durch geeignete Wahl der relativen Spaltbreite des Gitters kann man ein bestimmtes Amplitudenverhältnis zwischen den Strahlen der $\pm 1$. Ordnung und dem der 0. Ordnung einstellen und so einen Amplitudenausgleich herbeiführen, um das Verhältnis Maximalausschlag zum Minimalausschlag möglichst groß zu machen.

Man mißt zweckmäßigerweise bei kleinen Einfallswinkeln ($< 10°$), da man hier noch mit den Formeln für senkrechte Inzidenz in guter Näherung rechnen darf. Außerdem stören etwaige Oberflächenschichten der zu untersuchenden Metallschicht bei fast senkrechter Inzidenz weit weniger als bei schrägem Einfall[12].

Fig. 4 zeigt die Meßapparatur. Lichtquelle und Monochromator sind nicht gezeichnet. Der Monochromator-Austrittsspalt $Sp$ wird durch die Linsen $L_1$ und $L_2$ in die Ebene $A$ der zu untersuchenden Schicht abgebildet. Dort wird das Licht an der Rückseite des Objektträgers $T$ reflektiert. Der Übersichtlichkeit wegen ist in Fig. 4 nur das reflektierte Lichtbündel der 0. Ordnung gezeichnet worden. Die Linse $L$ macht das Licht wieder parallel und eine weitere Linse $L_3$ sammelt das Lichtbündel auf einem Strahlungsempfänger $E$ (z.B. Photozelle). Zwischen den Linsen $L_1$ und $L_2$ befindet sich das Gitter $G$ im parallelen Strahlengang. Das Beugungsbild fällt in die Ebene $A$. Vor dem Objektträger $T$ werden durch eine Blende $Bl$ alle Beugungsordnungen bis auf die 0., $\pm 1$. herausgeblendet. Im Raum hinter der Linse $L$ entsteht das verstümmelte Gitterbild. Hier wird ein Raster $R$ aufgestellt. Dieses Raster ist so beschaffen, daß es in der „Gleichstellung" nur jedes

[12] Schopper, H.: Z. Physik **130**, 427 (1951).

zweite Maximum des verstümmelten Gitterbildes hindurchläßt. Im Maß der Fig. 3 entspricht diesem Raster die Gitterkonstante $2\pi$ und die Spalte des Rasters sind $\pi/2$ breit. Außerhalb der Gleichstellung läßt das Raster nur die Intensität der hohen oder der niedrigen Maxima hindurch (vgl. z. B. Fig. 2b$\beta$). Die durch das Raster gehende Strahlungsleistung wird vom Empfänger $E$ aufgenommen und über ein Anzeigeinstrument (z. B. Einfadenelektrometer) sichtbar gemacht. Das Raster wird nun mit konstanter Geschwindigkeit senkrecht zum Strahlengang in $x$-Richtung bewegt, damit nacheinander Licht beider Streifengruppen

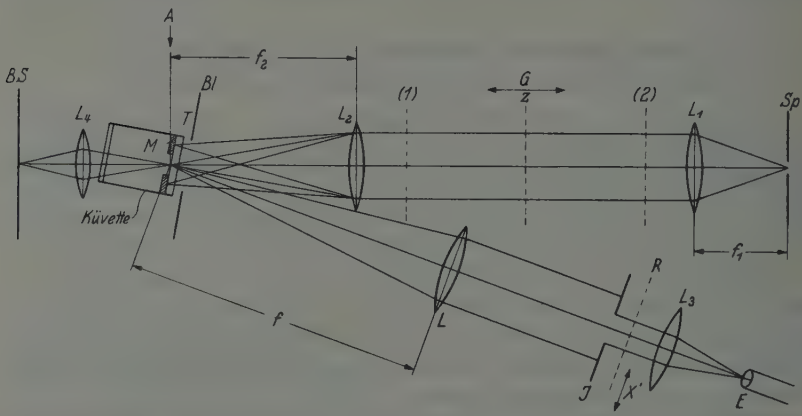



Fig. 4. Meßanordnung. Strahlungsempfänger $E$ steht fest, Gitter $G$ wird verschoben, vgl. Beschreibung in 5 und 6

den Strahlenempfänger trifft. Am Anzeigeinstrument kann man dann nacheinander die Ausschläge ablesen, die von den Interferenzstreifen großer und denjenigen geringer Helligkeit herrühren. Die Ausschläge am Anzeigeinstrument wiederholen sich periodisch. Sie haben dieselbe Form wie Kurve IV in Fig. 3, wenn man sich dort als Abszisse die Zeit aufgetragen denkt.

Um die Gleichstellung aufzusuchen hätte man jetzt das Raster so in $z$-Richtung zu verschieben, daß die Intensität der Interferenzstreifen geringer Helligkeit zunimmt, während die Interferenzstreifen großer Helligkeit lichtschwächer werden. Statt $z$ zu ändern und das Gitter $G$ am festen Ort zu lassen, kann man bei dem Strahlengang Fig. 1c auch das Gitter $G$ verschieben und den Beobachtungsort $z$ festlassen. Voraussetzung dafür ist, daß das gesamte vom Gitter $G$ abgebeugte Licht die Linse $L_2$ trifft (Blende $B$ in Fig. 1c).

Mit Hilfe der Irisblende $I$ vor dem Raster läßt sich leicht die Strahlungsleistung regulieren, die auf den Strahlungsempfänger fällt.

Die Linse $L_4$ bildet die Ebene $A$ auf einen Schirm $BS$ ab. Diese Einrichtung dient zum Justieren der Schicht.

Der Objektträger ist eine interferenzplane Keilplatte. Dadurch wird verhindert, daß Licht auf das Raster trifft, welches von der Vorderseite des Objektträgers reflektiert wird.

### 6. Justierung

Die Justierung der Anordnung muß sehr sorgfältig vorgenommen werden. Dabei hat sich der folgende Plan gut bewährt.

Der Eingangsspalt muß in der Brennebene der Linse $L_1$ liegen. Um dies zu erreichen, wurde — nach einer rohen Justierung der Apparatur — die Linse $L$ etwas in Richtung des Rasters versetzt. Verschiebt man jetzt das Gitter, so kehrt hinter dem Raster periodisch ein Streifenbild wieder, das von der nun zu kleinen Abbildung des Gitters auf das Raster herrührt. Im allgemeinen ändert sich dieses Streifenbild mit der Stellung des Gitters. Beobachtet man z. B. bei der Stellung 1 des Gitters (Fig. 4) viele eng beieinanderliegende Streifen hinter dem Raster, so erscheinen bei der Stellung 2 des Gitters nur wenige breite. Steht das Gitter aber im parallelen Strahlengang, so ändert sich die Anzahl der Streifen hinter dem Raster nicht, wenn man das Gitter aus der Stellung 1 in die Stellung 2 verschiebt.

Die Linse $L_2$ justiert man am besten mit Hilfe eines Metallspiegels, welcher sich in der Ebene $A$ der zu untersuchenden Schicht befindet. Dieser Spiegel muß einen schmalen metallfreien Steg besitzen, der gerade so breit ist, wie das Bild des Eingangsspaltes in der Ebene $A$. Man entfernt das Gitter aus dem Strahlengang und läßt das Lichtbündel an dem Metallspiegel reflektieren. Nur wenn das Licht des Eingangsspaltes von $L_2$ scharf auf den schmalen metallfreien Steg abgebildet wird, ist das Gesichtsfeld hinter der Linse gleichmäßig dunkel.

Jetzt wird die Linse $L$ justiert. Dazu stellt man erst einmal das Gitter $G$ und die Linse $L$ so, daß hinter dem Raster $R$ ein möglichst scharfes Streifenbild entsteht. Dann wird die Linse $L$ so lange verschoben, bis das Gesichtsfeld hinter dem Raster gleichmäßig beleuchtet ist. Kontrolle: Bewegt man das Raster senkrecht zum Strahlengang, so muß sich das Gesichtsfeld hinter dem Raster gleichmäßig aufhellen und verdunkeln.

Die Spalte des Gitters müssen natürlich genau parallel zu den Spalten des Rasters stehen. Da das Raster fest eingebaut ist, muß das Gitter drehbar gehaltert werden. Steht das Gitter nicht parallel zum Raster, so hellt sich das Gesichtsfeld hinter dem Raster nicht gleichmäßig sondern diagonal auf, wenn das Raster durch den Strahlengang geschoben wird.

Im UV kann man diese Justierung mit Hilfe eines Fluoreszenzschirmes ausführen.

Das zu untersuchende Metall wird auf den Objektträger $T$ als dicke — d.h. undurchlässige — Schicht aufgedampft. Eine Blende sorgt beim Aufdampfen dafür, daß in der Mitte des Objektträgers ein schmaler (etwa 0,2 mm breiter) schichtfreier Steg bleibt, an dem die 0. Beugungsordnung reflektiert werden kann. Zur Messung muß man (vgl. 4.) einmal alle Ordnungen an der Metallschicht reflektieren lassen, ein zweites Mal die 0. Ordnung an dem metallfreien Steg des Objektträgers. Die Schicht ist also kardanisch aufzuhängen und muß genau parallel zu sich selbst verschiebbar sein.

Die Linse $L_4$ entwirft ein Bild der Schicht auf dem Schirm $BS$. Dadurch läßt sich der schichtfreie Steg des Objektträgers leicht parallel den Spaltbildern in den Gitterbeugungsordnungen justieren.

Ein abschließendes Kriterium für eine gute Gesamtjustierung ist die Symmetrie des Ausschlages am Anzeigeinstrument in der „Gleichstellung".

Von entscheidender Bedeutung für die Messung ist eine sehr konstant brennende Lichtquelle. Von vier untersuchten Hg-Höchstdrucklampen erfüllte nur eine (Osram HBO 200) diese Forderung annähernd. Als Empfänger konnte bei dieser Lampe eine gasgefüllte Photozelle und als Anzeigeinstrument ein Elektrometer verwendet werden. Stabilisierte Lampen besitzen meist sehr viel geringere Leuchtdichten als die Höchstdrucklampen und müssen daher zusammen mit einem Photoelektronenvervielfacher verwendet werden.

### 7. Bestimmung der optischen Konstanten des Kaliums

Da das Kalium im Vakuum aufbewahrt werden muß, wurde der Objektträger mit Araldit auf einer Küvette befestigt. Die Küvette wurde evakuiert und dann im Hochvakuum mehrfach vordestilliertes Kalium auf die Keilplatte gedampft. Nachdem die Küvette vom Pumpstand abgezogen worden war, wurde sie in der Apparatur eingesetzt wie in Fig. 4 dargestellt.

Die Genauigkeit der Phasenmessung beträgt $\pm 6°$. Sie kann zweifellos auf etwa $\pm 1°$ herabgesetzt werden, wenn eine stabile Lichtquelle, gut korrigierte Linsen bzw. enge Lichtbündel und als Strahlungsempfänger ein Photoelektronenvervielfacher benutzt werden.

Die Meßergebnisse sind in Fig. 5 mitgeteilt. Sie sind eine Erweiterung der Beobachtungen im Sichtbaren mit Dreifachspalt und Intensitätsausgleich, die D. Paris[13] ausgeführt hat.

Die Ergebnisse stimmen auch mit den Meßwerten von Ives und Briggs[14] gut überein. Dies ist nicht selbstverständlich, denn Ives und Briggs haben mit dem gegen Oberflächenschichten und Anisotropien

[13] Paris, D.: Z. Physik **141**, 507 (1955).

[14] Ives, H. E., u. H. B. Briggs: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238 (1936).

sehr empfindlichen DRUDEschen Verfahren (VOIGTsche Abänderung) gearbeitet, das schräge Inzidenz benötigt; dabei stören Anisotropien der Metalloberfläche oft sehr erheblich. Das hier verwendete Verfahren ist dagegen frei von solchen Störeinflüssen, da es senkrechte Inzidenz benützt.

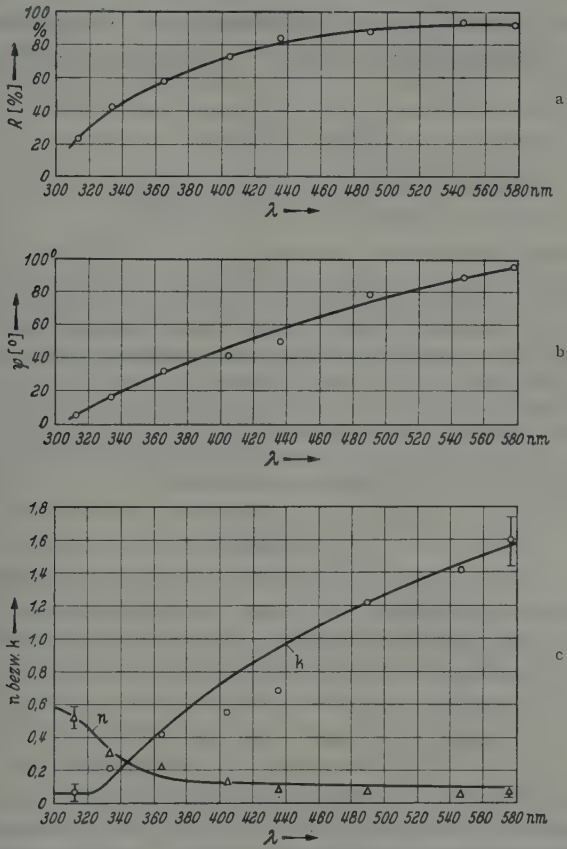



Fig. 5a—c. Meßergebnisse an Kalium. a Reflexionsvermögen $R$ der untersuchten Kaliumschicht; b Phasensprung $\psi$ an der Trennfläche Quarz—Kalium; c optische Konstanten. Ausgezogene Kurve: Ergebnis von IVES und BRIGGS. Punkte: Meßergebnisse dieser Arbeit. ○ Absorptionskoeffizient $k$; △ Brechungsindex $n$; $\frac{1}{2}$ mittlerer Fehler

Die Neubestimmung der optischen Konstanten von Kalium erschien wichtig, da Untersuchungen des hiesigen Instituts an dünnen Kaliumschichten solche Anisotropien zunächst vermuten ließen.

Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN danke ich für sein Interesse an dieser Untersuchung.

H.-J. BOLLE, z. Z. Met. Observatorium Hamburg,
Hamburg-La I, Erdkampsweg 265

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 548—558 (1956)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

# Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion

Von

Horst Wegener

Mit 6 Figuren im Text

*(Eingegangen am 7. November 1955)*

In einem Tröpfchenkondensat (Rubidium auf Quarz) liegen große und kleine flüssige Tröpfchen nebeneinander. Im Laufe der Zeit verschwinden die kleinen zugunsten der großen. Dabei erfolgt der Materialtransport durch Diffusion der Rubidiumatome entlang der Quarzoberfläche. Diese Vorgänge lassen sich quantitativ verfolgen und unter Verwendung eines elektrolytischen Modellversuches auswerten. Man erhält so die Oberflächenspannung des Rubidiums: $\{\sigma_{Rb}\}_{39°C} = (77 \pm 5)\,\mathrm{erg/cm^2}$. Darüber hinaus werden die Größen $D(\varrho_{T_r} - \varrho_{K_r})$ und die daraus hervorgehende mittlere Diffusionsreichweite $\bar{r}$, die in einer früheren Arbeit [5] für Kalium auf Quarz mitgeteilt wurden, auch für Rubidium bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

## § 1. Einleitung

An den Wänden einer ausgeheizten evakuierten Quarzglasküvette kondensieren Alkalimetalle in Form von mikroskopisch sichtbaren Tropfen. Bekanntlich hängt nun der Dampfdruck eines kleinen Tröpfchens vom Tropfenradius $R$ und vom Dampfdruck $p_\infty$ über einer ebenen Oberfläche ab. Es gilt:

$$p(R) = p_\infty \cdot e^{\eta/R} \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{2\sigma m}{s_{T_r} k\, T}. \tag{1}$$

Die Länge $\eta$ enthält die Oberflächenspannung $\sigma$, die Dichte $s_{T_r}$ sowie die Molekülmasse $m$ der Tropfensubstanz und liegt im allgemeinen zwischen $10^{-7}$ und $10^{-6}$ cm. Bei lichtmikroskopischen Beobachtungen ist der Tropfenradius $R$ mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ cm, so daß man

$$p(R) = p_\infty (1 + \eta/R) \tag{2}$$

setzen darf.

Die an den Gefäßwänden kondensierten Tropfen sind Kugelkappen mit dem Randwinkel $\vartheta$*. Statt des Krümmungsradius $R$ der Kugel-

* Die Tropfengestalt wird durch die Oberflächenenergie (proportional zu $\sigma R^2$) und durch die, von der Gravitation herrührenden Volumenenergie (proportional zu $s_{T_r} \cdot g \cdot R^4$ mit $g$ = Erdbeschleunigung) geformt. Falls $R < 10^{-2}$ cm ist das Verhältnis $s_{T_r} \cdot g \cdot R^4/\sigma R^2$ so klein gegen 1, daß man die Volumenenergie vernachlässigen darf. Ein auf einer Oberfläche aufliegender Tropfen besitzt nun

oberfläche benutzt man besser den mikroskopisch sofort meßbaren „Tröpfchendurchmesser $\varphi$", dessen Bedeutung aus Fig. 1 hervorgeht und der mit $R$ durch $R = \varphi/(2 \sin \vartheta)$ zusammenhängt.
Damit schreibt sich (2)

$$p(\varphi) - p_\infty = p_\infty \zeta/\varphi \quad \text{mit} \quad \zeta = \frac{4 \sigma m}{S_{Tr} k T} \sin \vartheta. \tag{2a}$$

Wegen der Krümmungsabhängigkeit des Dampfdruckes ist ein Tröpfchenkondensat, das ja aus lauter verschiedengroßen Tropfen besteht, nicht stabil. Im Laufe der Zeit wird sich der Gleichgewichtszustand: *ein einziger großer Tropfen* einstellen. Die Geschwindigkeit, mit der das Kondensat in diesen Zustand strebt, läßt sich aus $p$, $\zeta$ und $\varphi$ abschätzen, wenn man annimmt, daß das Verschwinden der kleinen Tropfen durch *dreidimensionales* Verdampfen erfolgt. Im Falle der Alkalimetalle auf Quarz beobachtet man jedoch tatsächlich eine um Größenordnungen schnellere Umwandlung. Daher muß der Materietransport von den kleinen zu den großen Tropfen durch *zweidimensionale* Oberflächendiffusion entlang des Quarzträgers erfolgen [5].

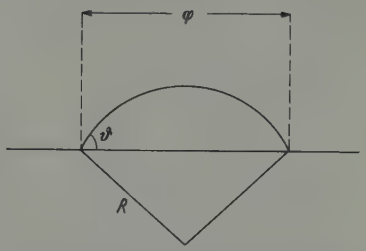



Fig. 1. Die kondensierten Tröpfchen sind Kugelkappen mit dem Randwinkel $\vartheta$. Die Tröpfchen sind so klein, daß die Verformung der Kugelgestalt durch die Gravitation unberücksichtigt bleiben kann

In der vorliegenden Arbeit wird das Verschwinden kleiner Rubidiumtropfen (Durchmesser z. B. 5$\mu$) in der Umgebung größerer (Durchmesser z. B. 20$\mu$) bei einer Temperatur $T = 39{,}5°$ C, das ist 0,5° über dem Schmelzpunkt, näher untersucht. Während die größeren Tropfen ihre Größe praktisch nicht ändern, nimmt der Durchmesser $\varphi$ des kleinen Tröpfchens erst langsam und dann immer rascher ab und verschwindet schließlich ganz (z. B. nach 12 Std). Aus dem zeitlichen Abnehmen des Durchmessers $\varphi(t)$ läßt sich $\zeta$, und daraus die Oberflächenspannung $\sigma$ des Rubidiums, entnehmen. Um die zeitliche Änderung des Tröpfchendurchmessers $\varphi(t)$ rechnerisch zu erfassen, sind einige Vorbereitungen nötig, denen die nächsten beiden Paragraphen gewidmet sind.

eine ebene Auflagefläche $F_a$ und eine gekrümmte freie Oberfläche $F_f$. Da der Dampfdruck $p$ über der gekrümmten Oberfläche, der von der Flächenkrümmung abhängt, im Gleichgewicht überall gleich groß sein muß, muß auch die Krümmung der freien Oberfläche überall gleich sein; d. h. die freie Oberfläche ist eine Kugelfläche. Die gesamte Oberflächenenergie ist $H = F_f \sigma + F_a \sigma'$, wobei $\sigma$ bzw. $\sigma'$ die Oberflächenspannungen des Tropfens gegen die Dampfphase bzw. gegen die Unterlage bezeichnen. Bildet man $\delta H = 0$ unter der Nebenbedingung $\delta$ (Tropfenvolumen) $= 0$, so erhält man Kugelkappen mit dem Randwinkel $\vartheta$, wobei $\cos \vartheta = -\sigma/\sigma'$ vom Verhältnis der beiden Oberflächenspannungen abhängt (Neumannsche Formel).

## § 2. Tröpfchendurchmesser $\varphi$ und Flächendichte $\varrho$

Die von den kondensierten Tröpfchen unbedeckten Teile der Quarzoberfläche sind nach [5] § 2 mit einer weniger als monoatomar-dichten Schicht adsorbierter Rubidiumatome belegt (Flächendichte = Masse/Fläche = $\varrho$). Diese Adsorptionsschicht ist mit der Dampfphase über den Tröpfchen im Gleichgewicht, hängt also bei einer festen Temperatur $T$ nur noch vom dreidimensionalen Dampfdruck $p$ ab. $p$ ist aber nach (2a) vom Tröpfchendurchmesser $\varphi$ abhängig, und daher ist auch $\varrho$ am Rand eines Tröpfchens eine Funktion von $\varphi$, also: $\varrho = \varrho(T, p) = \varrho\big(T, p(\varphi)\big) = \varrho(T, \varphi)$. Um für den Schmelzpunkt $T = T_s$, bei dem die unten mitgeteilten Versuche ausgeführt wurden, einiges über $\varrho(T_s, \varphi)$ zu erfahren, betrachten wir in Fig. 2 die Abhängigkeit der Größe $\varrho(T_s, p)$ von $p$. Da der Verlauf nicht bekannt ist, gilt Fig. 2 nur schematisch. Zu einem sehr großen Tropfen gehören die Werte $p_\infty$ und $\varrho_\infty$, zu einem kleinen Tropfen die etwas größeren Werte $p(\varphi)$ und $\varrho(T_s, \varphi)$. Nach (2a) weichen $p(\varphi)$ und $p_\infty$ wegen der Kleinheit von $\zeta$ ($< 10^{-6}$ cm) selbst bei mikroskopisch gerade noch meßbaren Tröpfchen kaum voneinander ab. Daher darf man nach Fig. 2 und Formel (2a) setzen:

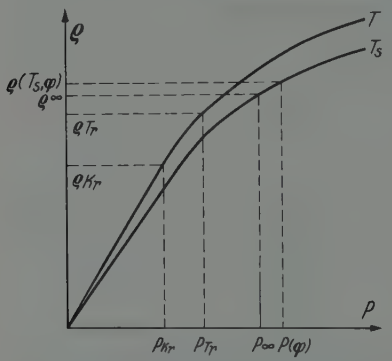



Fig. 2. Die Flächendichte $\varrho$ der Rubidiumatome auf der Quarzoberfläche als Funktion des dreidimensionalen Dampfdruckes $p$ bei verschiedenen Temperaturen $T_s$ (= Schmelzpunkt) und $T < T_s$. Die Dampfdrucke $p_\infty$ und $p(\varphi)$ eines unendlich großen und eines kleinen Tröpfchens mit dem Durchmesser $\varphi$ unterscheiden sich so wenig voneinander, daß man für $(\varrho(T_s, \varphi) - \varrho_\infty)/(p(\varphi) - p_\infty)$ den Differentialquotienten $\{\partial\varrho(T_s, p)/\partial p\}_{p_\infty}$ setzen darf. Bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt existieren Kristalle mit $p_{Kr}$ und $\varrho_{Kr}$ sowie Tröpfchen mit $p_{Tr}$ und $\varrho_{Tr}$ nebeneinander. Der Quotient $(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})/(p_{Tr} - p_{Kr})$ geht bei Grenzübergang $T \to T_s$ in den Differentialquotienten $\{\partial\varrho(T_s, p)/\partial p\}_{p_\infty}$ über

$$\varrho(T_s, \varphi) = \varrho_\infty + \left\{\frac{\partial\varrho(T_s, p)}{\partial p}\right\}_{p_\infty} (p(\varphi) - p_\infty) = \varrho_\infty + \left\{\frac{\partial\varrho(T_s, p)}{\partial p}\right\}_{p_\infty} \cdot p_\infty \zeta/\varphi. \quad (3)$$

Statt (3) wird im nächsten § der Ausdruck $D(\varrho(T_s, \varphi) - \varrho_\infty)$ benötigt, wobei $D$ den Oberflächendiffusionskoeffizienten für Rubidium auf Quarz bedeutet. Wir schreiben daher statt (3):

$$D(\varrho(T_s, \varphi) - \varrho_\infty) = D\left\{\frac{\partial\varrho(T_s, p)}{\partial p}\right\}_{p_\infty} \cdot p_\infty \zeta/\varphi \equiv \alpha\zeta/\varphi. \quad (3a)$$

Die in (3a) definierte Größe $\alpha$ läßt sich experimentell bestimmen. Dazu betrachten wir in Fig. 2 die Abhängigkeit für eine Temperatur $T$ wenig unter dem Schmelzpunkt $T_s$. Die dreidimensionalen Dampfdrucke über einem sehr großen Kristall bzw. einem sehr großen unterkühlten flüssigen Tröpfchen seien $p_{Kr}$ bzw. $p_{Tr}$. Falls $T$ nach $T_s$ strebt, streben also $p_{Kr}$ und

$p_{Tr}$ nach $p_\infty$. In der Nähe des Schmelzpunktes gilt nach Clausius-Clapeyron:

$$p_{Kr}/p_{Tr} = e^{-\frac{Q_s}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_s}\right)} \approx 1 - \frac{Q_s(T_s - T)}{R\,T_s^2} \quad \text{mit } Q_s = \text{Schmelzwärme}.$$

Hier unterscheiden sich $p_{Kr}$ und $p_{Tr}$ also so wenig voneinander, daß man nach Fig. 2 für $\varrho_{Kr}$ bzw. $\varrho_{Tr}$, das sind die zu $p_{Kr}$ und $p_{Tr}$ gehörigen Flächendichten, setzen darf:

$$\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr} = \left\{\frac{\partial \varrho(T, p)}{\partial p}\right\}_{p_{Tr}} (p_{Tr} - p_{Kr}) = \frac{Q_s}{R\,T_s^2}(T_s - T)\,p_{Tr}\left\{\frac{\partial \varrho(T, p)}{\partial p}\right\}_{p_{Tr}}.$$

Nach Multiplikation mit $D$ und Grenzübergang $T \to T_s$ folgt daraus:

$$\alpha = D\left\{\frac{\partial \varrho(T_s, p)}{\partial p}\right\}_{p_\infty} \cdot p_\infty = \frac{R\,T_s^2}{Q_s} \lim_{T \to T_s}\left\{\frac{D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})}{T_s - T}\right\}. \tag{3b}$$

Die rechte Seite enthält nur bekannte oder experimentell bestimmbare Größen (vgl. § 6).

## § 3. Das Diffusionsproblem

Nach (3) hängt die Flächendichte $\varrho$ am Rand eines Tropfens vom Tropfendurchmesser $\varphi$ ab. Das führt zu einem Oberflächendiffusionsstrom von den kleinen Tröpfchen zu den großen. Die durch Oberflächendiffusion vom kleinen Tropfen wegtransportierte Masse/Zeit, die Diffusionsstromstärke $I_{\text{Dif}}$, erhält man durch:

$$I_{\text{Dif}} = D \oint_{\text{Tropfenrand}} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial n}\right) du. \tag{4}$$

Dabei bedeuten $dn$ bzw. $du$ die Liniendifferentiale senkrecht bzw. parallel zur Randkurve des Tropfens. Die Flächendichte zwischen den Tröpfchen genügt der Differentialgleichung

$$\partial^2 \varrho/\partial x^2 + \partial^2 \varrho/\partial y^2 = 0 \tag{5}$$

wenn man den Stoffaustausch zwischen Adsorptions- und Dampfphase unberücksichtigt läßt, eine Näherung, deren Berechtigung im Anhang gezeigt wird (vgl. dazu auch [5] § 2 und [6] § 3). Am Rand eines jeden Tröpfchens mit dem Durchmesser $\varphi$ gilt außerdem:

$$\varrho = \varrho(T, \varphi). \tag{6}$$

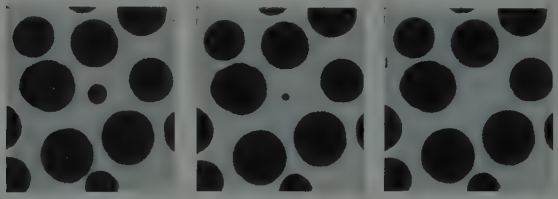
Die Gleichungen (4), (5) und (6) lassen sich unter Benutzung von (3a) zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned} D\,(\varrho(x, y) - \varrho_\infty) &= \mathfrak{f}(x, y) \\ \partial^2 \mathfrak{f}/\partial x^2 + \partial^2 \mathfrak{f}/\partial y^2 &= 0 \\ \mathfrak{f}(\text{am Tropfenrand}) &= \alpha\zeta/\varphi \\ I_{\text{Dif}}(\varphi) &= \oint_{\text{Tropfenrand}} \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial n}\, du. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Das Diffusionsproblem (7) läßt sich bei den praktisch vorliegenden Tröpfchenverteilungen (Fig. 3) natürlich nicht lösen (Beispiel für ein lösbares Problem im Anhang). Den weiter unten allein interessierenden Ausdruck $I_{\mathrm{Dif}}$ liefert jedoch ein einfacher elektrolytischer Modellversuch.

Man baut dazu in einen elektrolytischen Trog (Leitfähigkeit $\varkappa$, Flüssigkeitshöhe $h$) die vorliegende Tröpfchenanordnung mit der Vergrößerung $V$ im folgenden Sinne nach: Ein Tröpfchen mit dem Durchmesser $\varphi$ wird ersetzt durch ein Kupferrohr mit dem Durchmesser $\varphi . V$. Jedes Rohr erhält ein elektrisches Potential $\psi$, das gemäß

$$\psi \text{ (am Rohrumfang)} = 2\beta/\varphi V \tag{8a}$$



a b c

Fig. 3 a—c. Das Verschwinden eines kleinen Tropfens. a 16.21 Uhr, b 22.44 Uhr und c 23.04 Uhr Vergrößerung 420:1

vom Rohrdurchmesser abhängt. Die Größe $\beta$ (Größenart Spannung mal Länge) kann willkürlich gewählt werden. Das Potential $\psi$ im Elektrolyten genügt der Gleichung:

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 = 0. \tag{8b}$$

Der bequem meßbare elektrische Strom $I_e$, der von einem herausgegriffenen Rohr abfließt, berechnet sich durch:

$$I_e = \varkappa \cdot h \cdot \oint_{\text{Rohrumfang}} \frac{\partial \psi}{\partial n}\, du. \tag{8c}$$

Ein Vergleich von (8a, b, c) mit (7) zeigt die mathematische Äquivalenz des elektrischen Problems mit dem Diffusionsproblem. Man liest daher sofort ab:

$$2I_{\mathrm{Dif}}/\alpha \cdot \zeta = I_e(\varphi) \cdot V/\beta \varkappa h. \tag{9}$$

Die rechte Seite von (9) enthält außer der Vergrößerung $V$ und der Flüssigkeitshöhe $h$ nur elektrische Größen und läßt sich aus Strom-Spannungsmessungen bequem bestimmen. Wie schon in §1 bemerkt, nimmt nun der Durchmesser $\varphi$ eines kleinen Tröpfchens zwischen großen laufend ab, während die großen Nachbarn praktisch unverändert bleiben (Fig. 3). Man wird daher auch im elektrischen Modellversuch für

das Abbild dieses Tröpfchens Kupferrohre mit verschiedenen Durchmessern $\varphi V$ verwenden. Die rechte Seite von (9) ist somit eine Funktion des Tröpfchendurchmessers $\varphi$, was durch die Schreibweise $I_e(\varphi)$ zum Ausdruck gebracht wird.

## § 4. Das Verschwinden eines kleinen Tropfens

Die Masse $M$ eines Tropfens von der Gestalt einer Kugelkappe hängt von der Dichte der Tropfensubstanz $s_{Tr}$, vom Tröpfchendurchmesser $\varphi$ und vom Randwinkel $\vartheta$ ab:

$$M = c \cdot \varphi^3 \quad \text{mit} \quad c = \frac{\pi}{24} \cdot \frac{2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta}{\sin^3\vartheta} \cdot s_{Tr}. \tag{10}$$

Der Diffusionsstrom $I_{\mathrm{Dif}}$ wird durch Abbau des betrachteten Tröpfchens gespeist:

$$I_{\mathrm{Dif}} = -\, c\, \frac{d\varphi^3}{dt}.$$

Unter Verwendung von (9) wird daraus

$$-\frac{\alpha\zeta}{2c}\, dt = \frac{3\beta\varkappa h\varphi^2}{I_e(\varphi)\cdot V}\, d\varphi \equiv N'(\varphi)\, d\varphi. \tag{11}$$

Dabei ist die durch (11) definierte Funktion $N'(\varphi)$ nach den Ausführungen des letzten Absatzes von §3 das Ergebnis des mit verschiedenen Kupferzylindern (Durchmesser $\varphi V$) durchgeführten elektrischen Modellversuches. Nach Integration, die man mit der erforderlichen Genauigkeit am besten graphisch ausführt, erhält man schließlich:

$$\frac{\alpha\zeta}{2c}\,(t_0 - t) = N(\varphi) \quad \text{mit} \quad N(\varphi) = \int_0^{\varphi} N'(\varphi)\, d\varphi. \tag{12}$$

Zur Zeit $t = t_0$ ist das Tröpfchen verschwunden.

Insgesamt wurde das Verschwinden dreier Tröpfchen an drei verschiedenen Stellen der Quarzoberfläche bei einer Temperatur von 39,5° C ($\approx$ Schmelzpunkt) untersucht. Dazu wurden etwa alle 15 min Mikroaufnahmen gemacht und auf diesen später die Tröpfchendurchmesser $\varphi(t)$ ausgemessen (Fig. 3). Aus den Mikroaufnahmen entnimmt man ferner die Tröpfchenanordnung in der Umgebung des interessierenden Tröpfchens und konstruiert danach die Verhältnisse im elektrolytischen Trog. Aus den elektrischen Messungen bestimmt man — für jeden der drei untersuchten Fälle gesondert — die Funktion $N(\varphi)$ nach (12)*. Nach Kenntnis dieser Funktion trägt man $N\big(\varphi(t)\big)$ über der Zeit $t$ auf. Die Meßpunkte liegen im Rahmen der Fehler auf einer Geraden, die bei $t = t_0$

* Die nach (8a) eingestellten Potentiale lagen in der Gegend von 10 V, die in (9) und (11) eingehenden elektrischen Ströme $I_e(\varphi)$ zwischen 0,1 und 0,4 Amp.

die Abszisse trifft (Fig. 4). Der Geradenanstieg $\alpha\zeta/2c$ hängt nicht mehr von der speziellen Tröpfchenanordnung ab. Er beträgt für die drei verschiedenen Fälle übereinstimmend:

$$\alpha\zeta/2c = N(\varphi(t))/(t_0 - t) = (7{,}05 \pm 0{,}15)\ 10^{-19}\ \mathrm{cm}^4/\mathrm{sec}. \qquad (13)$$

Die Streuung der Meßpunkte ist auf die Ungenauigkeit der $\varphi$-Messung zurückzuführen; denn Tröpfchendurchmesser von beispielsweise 5 $\mu$ lassen sich lichtmikroskopisch nur noch mit mäßiger Genauigkeit ($\pm$ 0,15 $\mu$) ausmessen*. Um aus dem Wert für $\alpha\zeta/2c$ die in $\zeta$ enthaltene Oberflächenspannung $\sigma$ berechnen zu können, müssen noch $\alpha$, $c$ und der in $\zeta$ enthaltene Randwinkel $\vartheta$ bestimmt werden.

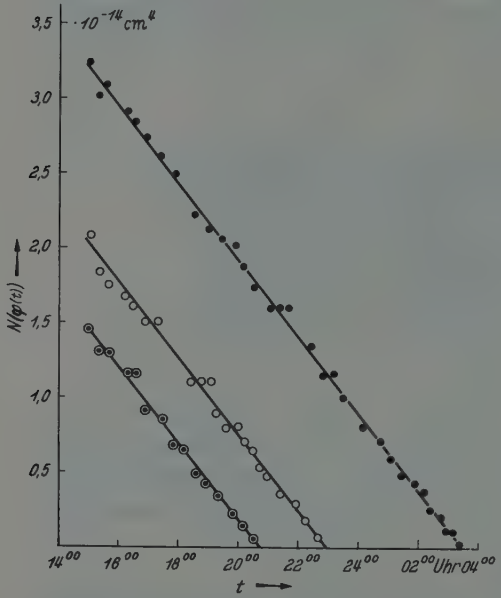


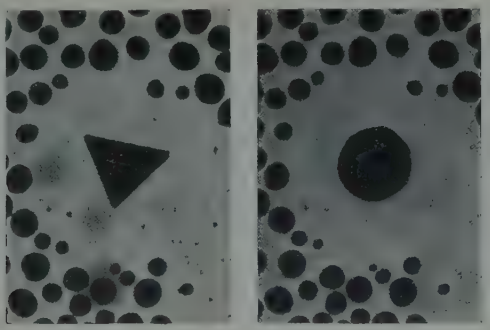

Fig. 4. Der Durchmesser $\varphi$ eines Tropfens wird zu verschiedenen Zeiten $t$ gemessen. Aus der Tröpfchenumgebung bestimmt man $N(\varphi)$, wie im Text ausführlich beschrieben. $N(\varphi(t))$ über $t$ aufgetragen, ergibt eine Gerade, deren Anstieg nicht mehr von der speziellen Tröpfchenanordnung abhängt. Untersucht wurden drei verschiedene Tropfen

## § 5. Experimentelle Bestimmung von $c$ und $\vartheta$

Nach (10) folgt $c = M/\varphi^5$ aus Tröpfchenmasse und Tröpfchendurchmesser. Um die Masse zu bestimmen, ließen wir einen Rubidiumkristall (Fig. 5a) mit dreieckiger Grundfläche auf der Quarzunterlage aufwachsen (Wachstum wie in [5] aus unterkühlten flüssigen Tröpfchen unter Hofbildung). Die Kristallform ließ sich mit einem Auflichtmikroskop bestimmen: Pyramiden mit den Seitenflächen 110, 011 und 101. Aus der Auflagefläche (wäre das Dreieck in Fig. 5a gleichseitig, so wäre die 111-Fläche die Auflagefläche!) läßt sich elementargeometrisch das Kristallvolumen $V_{Kr}$ bestimmen und daraus mit der Dichte $s_{Kr}$ des Kristalls schließlich die Kristallmasse $M_{Kr} = s_{Kr} \cdot V_{Kr}$. Durch Erwärmen über den Schmelzpunkt wird der Kristall in die Tropfenform (Fig. 5b) mit dem Durchmesser $\varphi$ gebracht. Da sich die Masse dabei nicht ändert,

* Daß bei lichtmikroskopischen Messungen eine Genauigkeit von 0,15 $\mu$ erzielt wurde, erscheint zunächst verwunderlich. Nach E. LAU [2] läßt sich jedoch die Lage eines Objektes um eine Größenordnung genauer bestimmen als es das durch den Abstand zweier noch unterscheidbarer Lichtpunkte definierte Auflösungsvermögen angibt.

folgt: $c = M_{Kr}/\varphi^3$. Man findet so an verschiedenen Stellen der Quarzunterlage übereinstimmend den Wert $c = (5{,}67 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2} \cdot g \cdot \mathrm{cm}^{-3}$. Nach (10) folgt aus $c$ auch der Randwinkel $\vartheta = (21{,}6 \pm 1)°$.



a b

Fig. 5 a u. b. Zusammenhang zwischen Masse und Durchmesser eines Tropfens. Zunächst wird ein Rubidiumkristall aus der unterkühlten flüssigen Tröpfchenmasse gezüchtet und dessen Volumen mit dem Auflichtmikroskop bestimmt. Aus Volumen und Dichte folgt seine Masse. Dann wird der Kristall durch Schmelzen in die Tropfenform mit dem Durchmesser $\varphi$ gebracht. Man findet an verschiedenen Kristallen übereinstimmend $c = M_{Kr}/\varphi^3 = 5{,}67 \cdot 10^{-2}$ g/cm³

## § 6. Experimentelle Bestimmung der Größen $\alpha$, $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$ und $\bar{r}$

Um das in (13) eingehende $\alpha$ nach (3b) experimentell bestimmen zu können, ist es nötig, die Größen $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$ bei verschiedenen Temperaturen $T$ zu kennen.

Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes kondensiert das Rubidium — genau wie das in [5] näher beschriebene Kalium — in Form von unterkühlten flüssigen Tröpfchen. Zwischen den Tröpfchen liegen vereinzelt Kristalle, die auf Kosten ihrer flüssigen Nachbarn unter Hofbildung wachsen (vgl. [5]). Aus der Hofbildungsgeschwindigkeit folgt wie in [5] die gesuchte Größe $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$. Das Resultat der $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$-Messung bei verschiedenen Temperaturen $T$ unterhalb des Schmelzpunktes $T_s$ ist in Fig. 6a mitgeteilt. Aus $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$ folgt nach [5] Formel (14) die mittlere Diffusionsreichweite $\bar{r} = \frac{\pi}{2} \sqrt{D\tau}$ ($\tau$ = mittlere Verweilzeit eines Atoms in der Adsorptionsphase). Es gilt:

$$\bar{r} = \frac{\pi}{2} \sqrt{1/\gamma} \left\{ \frac{D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})}{\sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \cdot p_{Tr} \left(1 - e^{-\frac{Q_s}{K}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s}\right)}\right)} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Der dreidimensionale Dampfdruck $p = p_{Tr}$ wurde von KILLIAN [1] bestimmt. Der Adsorptionskoeffizient $\gamma$ wird wie beim Kalium auch für Rubidium zu 1 angenommen. Man erhält (Fig. 6b) am Schmelzpunkt eine Diffusionsreichweite $\bar{r} = 40\,\mu$.

Aus dem Verlauf von $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$ über $T$ in Fig. 6a läßt sich $\lim_{T \to T_s} \{D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})/(T_s - T)\}$ ablesen. Daraus und aus $Q_s/R = 264°$ folgt mit $T_s = 312{,}3°$ K nach (3b) endlich: $\alpha = (3{,}31 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-13} \cdot$ g/sec.

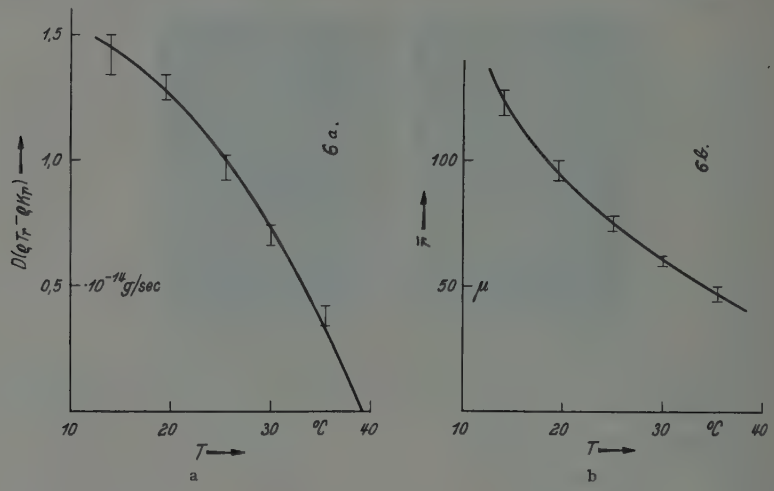



Fig. 6a u. b. a) $D(\varrho_{Tr} - \varrho_{Kr})$ für Rubidium auf Quarz bei verschiedenen Temperaturen $T$. b) Die mittlere Diffusionsreichweite $\bar{r}$ für Rubidium auf Quarz bei verschiedenen Temperaturen $T$

## § 7. Die Oberflächenspannung

Aus (13) erhält man jetzt $\zeta = 2{,}42 \cdot 10^{-7}$ cm und daraus nach (2a)

$$\{\sigma_{Rb}\}_{39°C} = (77 \pm 5) \text{ erg/cm}^2.$$

Die hier wohl erstmalig bestimmte Oberflächenspannung des Rubidiums paßt gut mit neuesten experimentellen Daten (TAYLOR [4]) der Oberflächenspannung des Li, Na und K zusammen (Tabelle 1). Die Meß-

*Tabelle 1*

| | Li | Na | K | Rb |
|---|---|---|---|---|
| $\{\sigma/\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}\}_{\text{gemess.}}$ | 398 | 191 | 101 | 77 |
| $\{\sigma/\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}\}_{\text{berechn.}}$ | 400 | 190 | 70 | 50 |

resultate sind zu vergleichen mit Werten, die sich aus der Elektronentheorie der Metalle berechnen lassen (STRATTON [3]). Man beschreibt dort das Metall als Fermitopf endlicher Tiefe und berechnet die Änderung der Elektronenenergie bei Änderung der Oberfläche. Die so erhaltene Oberflächenspannung (Tabelle) stimmt hinreichend gut mit den Meßresultaten überein. Die Diskrepanz zwischen berechneten

und gemessenen Werten beim K und Rb kann man wohl, wie von TAYLOR [4] angedeutet, auf das zu grobe theoretische Modell zurückführen.

### Anhang: Begründung der Differentialgleichung (5)

Wir wollen folgenden Fall betrachten: Ein kleines Tröpfchen mit dem Durchmesser $\varphi$ liege zwischen großen Tropfen. Der mittlere Abstand des kleinen Tröpfchens von den Rändern der großen Nachbarn betrage $\Phi/2$. Man kann diese Verhältnisse offenbar folgendermaßen annähern: Am Rand des kleinen Tröpfchens $r=\varphi/2$ sei die Flächendichte $\varrho=\varrho(\varphi)$. Am Orte der großen Nachbarn $r=\Phi/2$ sei $\varrho=\varrho_\infty$. Nach [5] Formel (3) genügt nun $\varrho$ der Differentialgleichung:

$$D\left(\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varrho}{\partial y^2}\right)+\nu-\varrho/\tau=0 \tag{14}$$

mit $\tau$ mittlere Verweilzeit und $\nu=$ Masse/Fläche, die je Zeit aus der Dampfphase adsorbiert wird. Da fast überall große Tropfen liegen sollen, ist $\nu$ mit $\varrho_\infty$ im Gleichgewicht, d.h.: $\varrho_\infty=\tau\nu$. Mit $\mathfrak{f}=D(\varrho-\varrho_\infty)$ können wir daher (14) schreiben:

$$\partial^2\mathfrak{f}/\partial x^2+\partial^2\mathfrak{f}/\partial y^2-\mathfrak{f}/D\tau=0$$

mit

$$\mathfrak{f}=\begin{cases}0 & \text{für} \quad r=\Phi/2\\ D(\varrho(\varphi)-\varrho_\infty)=\dfrac{\alpha\zeta}{\varphi} & \text{für} \quad r=\varphi/2.\end{cases} \tag{15}$$

Gleichung (15) läßt sich durch Zylinderfunktionen lösen. Für die Diffusionsstromstärke $I_{\mathrm{Dif}}=\oint\frac{\partial\mathfrak{f}}{\partial n}\cdot du$, mit der das kleine Tröpfchen abgebaut wird, findet man leicht:

$$I_{\mathrm{Dif}}=2\pi i z_0\,\frac{\alpha\zeta}{\varphi}\,\frac{H_0^{(1)}(iz_1)J_{-1}(iz_0)-J_0(iz_1)H_{-1}^{(1)}(iz_0)}{H_0^{(1)}(iz_1)J_0(iz_0)-J_0(iz_1)H_0^{(1)}(iz_0)}$$

mit $z_0^2=\varphi^2/4D\tau$ und $z_1^2=\Phi^2/4D\tau$.

Bei den mitgeteilten Versuchen waren nun $\Phi\sim16\,\mu$ und $\varphi\sim5\,\mu$ so klein gegen $2\sqrt{D\tau}=\frac{4}{\pi}\bar{r}=52\,\mu$, daß man bei einer Entwicklung der Zylinderfunktionen nach $z_0$ und $z_1$ die Glieder mit $z_0^2\sim10^{-2}$ und $z_1^4\sim10^{-2}$ gegen 1 streichen darf. Man erhält so:

$$I_{\mathrm{Dif}}=-\frac{2\pi\alpha\zeta}{\varphi}\,\frac{1}{\ln\Phi/\varphi}\left(1+\frac{1}{16\ln\Phi/\varphi}\,\frac{\Phi^2}{D\tau}+\cdots\right)$$

das erste Glied enthält $D\tau$ nicht, wäre also die Lösung des Problems, wenn man statt (15) die Differentialgleichung (5) zugrunde gelegt hätte. Das zweite Glied, das den Stoffaustausch zwischen der Adsorptions- und

Dampfphase wiedergibt, ist der Fehler, der durch die Behandlung des Problems mit der nicht ganz korrekten Gl. (5) gemacht wird. Dieser Fehler ist gering, solange die mittlere Diffusionsreichweite $\bar{r} = \frac{\pi}{2}\sqrt{D \cdot \tau}$ merklich größer als der Tröpfchenabstand $\Phi/2$ ist. Im vorliegenden Fall betrug der Fehler stets weniger als 4% und wurde durch eine Korrekturrechnung berücksichtigt.

Herrn Prof. Dr. R. Fleischmann möchte ich für sein stetes Interesse danken, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zur Herstellung eines Mikrofilms, der viel zur Aufklärung der hier beschriebenen Erscheinungen beigetragen hat.

## Literatur

[1] Killian, T. J.: Phys. Rev. **27**, 587 (1926). — [2] Lau, E.: Physik. Verh. **1955**, 201. — [3] Stratton, R.: Phil. Mag. **44**, 1236 (1953). — [4] Taylor, J. W.: Phil. Mag. **46**, 867 (1955). — [5] Wegener, H.: Z. Physik **139**, 464 (1954). — [6] Wegener, H.: Z. Physik **140**, 473 (1955).

Dr. H. Wegener, Erlangen, Physikalisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 559—590 (1956)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg

# Messung der kritischen Übersättigung von Dämpfen mit der Diffusionsnebelkammer

Von

J. P. Franck und H. G. Hertz

Mit 10 Figuren im Text

*(Eingegangen am 25. Oktober 1955)*

Bei einer speziell für das Studium von übersättigten Dämpfen konstruierten Diffusionsnebelkammer wird der Temperaturgradient zwischen der unteren geheizten und der oberen gekühlten Fläche so eingestellt, daß bei eingeschaltetem elektrischen Feld neben den an Ionen in Teilchenbahnen gebildeten Tröpfchen gerade die ersten durch statistische Schwankungen spontan entstehenden Tröpfchen auftreten. Durch die Berechnung der Temperatur- und Dampf-Partialdruckverteilung in der Kammer kann aus den gefundenen Einsatzpunkten der Tröpfchenkondensation mittels einer Enveloppenkonstruktion die kritische Übersättigung in Abwesenheit von Ionen gefunden werden. Es wurden Methyl- und Äthylalkohol untersucht. Die gefundenen kritischen Übersättigungen stimmen innerhalb einiger Prozente mit der von der Theorie von Becker und Döring gegebenen Vorhersage überein.

## Einleitung

Es sind bisher zwei Methoden bekannt, um einen übersättigten Dampf herzustellen: Die Übersättigung durch adiabatische Expansion und die Übersättigung in einem nicht isothermen Diffusionsstrom. Die Frage, wie weit man einen Dampf übersättigen kann, wurde bisher nur mit der ersteren Methode untersucht. Die Prüfung der so erhaltenen Ergebnisse mit einer Diffusionsnebelkammer soll im folgenden beschrieben werden.

Unter Übersättigung $S$ wird allgemein das Verhältnis $S = p_1/p_\infty > 1$ verstanden, wo $p_1$ den Partialdruck des Dampfes und $p_\infty = p_\infty(T)$ den Sättigungsdruck desselben (für Tröpfchenradius $r_t = \infty$) bedeutet. Wenn nun $J$ die Zahl der Tröpfchen bedeutet, die pro cm³ und sec in Abwesenheit jeglicher Kondensationskerne* in der homogenen Dampfphase gebildet werden, so sei die kritische Übersättigung $S_{krit}$ folgendermaßen definiert:

$$\begin{array}{llll} \text{für} & S < S_{krit} & \text{ist} & J = 0, \\ \text{für} & S = S_{krit} & \text{ist} & J = 1, \\ \text{für} & S > S_{krit} & \text{ist} & J \gg 1. \end{array}$$

* Hier wie im folgenden sollen auch die Ionen als Kondensationskerne bezeichnet werden.

Molekularkinetisch und thermodynamisch wurde die spontane Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen von verschiedenen Autoren gedeutet, so von Volmer, Volmer und Weber, Becker und Döring, Frenkel u. a. [*3, 5, 10, 11, 13, 15, 16, 27, 33, 35*]. Die Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und den experimentell gefundenen Übersättigungswerten ist im allgemeinen gut, mit Ausnahme des Methylalkohols, für den sowohl Volmer und Flood [*34*] als auch Scharrer [*30*] mit der Expansionsmethode eine starke Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment fanden.

Als Meßanordnung diente in vorliegender Untersuchung eine Diffusionsnebelkammer (Beschreibungen von Diffusionsnebelkammern finden sich in der Literatur in großer Zahl, so etwa [*1, 4, 7, 8, 12, 14, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 28*]), die für die ins Auge gefaßten Messungen besonders konstruiert war. Es handelte sich um eine Diffusionsnebelkammer mit aufwärts gerichtetem Diffusionsstrom. Es wurde Methylalkohol und Äthylalkohol als Dampf benutzt. Das Prinzip des Vorgehens ist sehr einfach das folgende: Für eine zahlenmäßige Ermittlung der kritischen Übersättigung muß der Übersättigungsverlauf in der Kammer bekannt sein. Könnte man an jedem Punkt derselben den Partialdruck des Dampfes und die Temperatur messen, so würde $S = p_1/p_\infty$ sofort die Übersättigung liefern. Die genaue Messung dieser Größen ist jedoch nicht möglich. Jedes Einbringen eines Meßinstrumentes läßt die Übersättigung in seiner Umgebung sofort zusammenbrechen, wodurch die zu messenden Größen in schwer zu kontrollierender Weise verändert werden. Es wurde so auf die von Morrison und Plain [*21*] und von Riezler und Werz [*29*] angegebenen Methoden der Ausmessung des Temperaturfeldes verzichtet. Vielmehr wurden alle zur Ermittlung der Übersättigung notwendigen Größen am Rande der Kammer gemessen und daraus die gewünschten Werte innerhalb der Kammer berechnet. Die Ermittlung der erforderlichen Randwerte reduziert sich auf die Bestimmung der Temperaturwerte, da die Randwerte des Dampfpartialdruckes die Sättigungsdrucke sind. Da die gesuchte kritische Übersättigung diejenige Übersättigung ist, bei der gerade die ersten Tröpfchen auftreten, besteht das ganze Meßverfahren darin, die Randwerte der Temperatur bei solchen Kammerzuständen aufzusuchen, bei denen gerade die ersten Tröpfchen auftreten, und hieraus dann durch einen geeigneten Rechnungsgang die kritische Übersättigung zu ermitteln. Derjenige Zustand der Nebelkammer, bei dem an irgendeiner Stelle innerhalb des Diffusionsstroms der Dampf gerade kritisch übersättigt ist, soll im folgenden kritischer Kammerzustand genannt werden.

Wie später gezeigt werden wird, führt die genaue Behandlung sowohl des Diffusions- als auch des Wärmeleitungsvorganges zu verhältnismäßig komplizierten mathematischen Ausdrücken. Aus diesem

Grunde soll zur Veranschaulichung des Grundprinzips der vorliegenden Untersuchung zunächst von ganz groben Näherungen ausgegangen werden und eine genauere Betrachtung einem späteren Abschnitt vorbehalten bleiben.

Für das Weitere sei angenommen, die Kammer habe folgende idealisierte Form (s. Fig. 1): Die Kammer ist ein Zylinder von der Höhe $h$ und dem Radius $a$. An der unteren Begrenzungsfläche herrscht die Temperatur $T_u$, an der oberen die Temperatur $T_o$, $T_u > T_o$. An beiden Flächen liegt der Dampf gesättigt vor, er hat dort die Partialdrucke $p_1^u$ und $p_1^o$. Es sei die Kammer gefüllt mit einem Trägergase, der Gesamtdruck des Gas-Dampfgemisches betrage $p_k$. $z$ ist die laufende

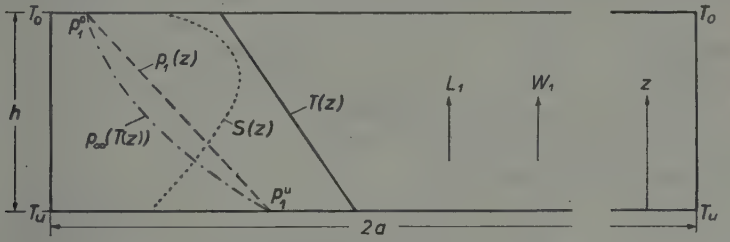



Fig. 1. Schematische Darstellung der physikalischen Größen in der Diffusionsnebelkammer. $L_1$ bedeutet den Dampfstrom und $W_1$ den Wärmestrom

Koordinate parallel zur Zylinderachse, $0 \leqq z \leqq h$, $z = 0$ an der unteren Begrenzungsfläche. Ferner sei $a \gg h$ angenommen, so daß für den folgenden Überblick die Temperaturverteilung an der Wand nicht besonders berücksichtigt zu werden braucht.

Wie die spätere genauere Berechnung zeigt, kann man in erster Näherung für die Partialdruckverteilung des Dampfes

$$p_1(z) = p_1^u - (p_1^u - p_1^o)\, z/h \tag{I}$$

und für die Temperaturverteilung

$$T(z) = T_u - (T_u - T_o)\, z/h \tag{II}$$

ansetzen. Die Näherung, die zu diesen Formeln führt, ist dadurch charakterisiert, daß Diffusions- und Wärmeleitungsproblem völlig getrennt voneinander berechnet werden. Damit ist die Behandlung des Diffusionsstromes auf ein isothermes Problem reduziert. Die Vernachlässigung der Tatsache, daß die mittlere Geschwindigkeit des Dampf-Trägergasgemisches $\neq 0$ ist, sowie der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis führt dann auf die einfache Fickssche Gleichung, deren Lösung Gl. (I) ist. Die Gl. (II) schließt außer der vom Diffusionsstrom getrennten Behandlung nur die Vereinfachung der konstanten Wärmeleitfähigkeit ein.

Die Ermittlung der kritischen Übersättigung gestaltet sich nun folgendermaßen: Durch die Gl. (I) und (II) ist bei vorgegebenen $T_u$- und $T_o$-Werten $p_1(z)$ und $T(z)$ und damit auch $S(z) = p_1(z)/p_\infty(T(z))$ bekannt. Aus $S(z)$ ist durch Einsetzen von $z(T)$ [$z(T)$ = inverse Funktion von $T(z)$] $S(T)$, die Übersättigung als Funktion der Temperatur für den gerade vorliegenden Kammerzustand zu gewinnen. Entstehen bei dem ins Auge gefaßten Wertepaar $T_u$, $T_o$ gerade die ersten Tröpfchen, so bezieht sich $S(T)$ auf einen kritischen Kammerzustand, und

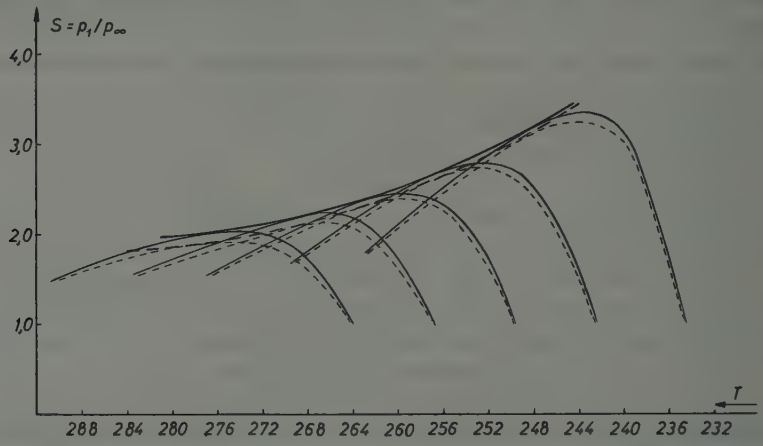



Fig. 2. Gewinnung der kritischen Übersättigung als Funktion der Temperatur durch Enveloppenkonstruktion für Äthanol. $h = 6$ cm. Die ausgezogenen Kurven sind mit den genaueren Berechnungen, die gestrichelten mit den Näherungen Gl. (I) und (II) erhalten. Die in die Enveloppenkonstruktion eingehenden fünf kritischen Kammerzustände sind die in den Fig. 7 und 8 mit Nr. 1 bis 5 bezeichneten

werden auch für andere benachbarte kritische Kammerzustände mit anderen $T_u$-, $T_o$-Wertepaaren und $p_k \approx$ const die Kurven $S(T)$ berechnet, so ist die Einhüllende der so gewonnenen Kurvenschar die gesuchte kritische Übersättigung als Funktion der Temperatur. Denn: Handelt es sich um einen kritischen Kammerzustand, so treten gerade die ersten spontanen Tröpfchen auf. Die Kurve $S(T)$ muß also mindestens einen Punkt mit der Kurve $S_{\text{krit}}(T)$ gemeinsam haben. Vermindert man die Temperaturdifferenz $T_u - T_o$ nur sehr wenig, so sinkt die Übersättigung stets überall etwas ab (auf $S'$), $S'(z) < S(z)$ für alle $z$ und $S'(T) < S(T)$ für alle $T$; $T_o < T < T_u$. Da aber gemäß Definition jetzt keine spontanen Tröpfchen mehr entstehen sollen, so muß beim kritischen Kammerzustand die Kurve $S(T)$ von der Kurve $S_{\text{krit}}(T)$ tangiert werden. In Fig. 2 ist als ein Beispiel die Enveloppenkonstruktion für Äthanol dargestellt. Die ausgezogenen Kurven sind mit den später beschriebenen genaueren Formeln erhalten, sie gehören zu den in Fig. 7 und 8 abgebildeten $p_1(z)$- und $T(z)$-Werten. Die gestrichelten Kurven beziehen

sich auf die gleichen fünf kritischen Kammerzustände, wurden jedoch unter Benutzung der Gl. (I) und (II) gewonnen.

Die andere Möglichkeit, $S_{krit}(T)$ durch Beobachtung des Ortes, an dem sich die spontanen Tröpfchen bilden, zu bestimmen, scheint wegen der geringen Zahl der erscheinenden Tröpfchen nur sehr schwer durchführbar zu sein.

## Experimentelles

### *a) Apparatur*

Der Aufbau der benutzten Diffusionsnebelkammer ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der Boden der Kammer ist als Wanne *A* ausgebildet, als Material wurde hochglanzpolierter rostfreier Chromstahl verwendet. In dieser Wanne befindet sich eine etwa 10 bis 15 mm hohe Schicht der den Dampf erzeugenden Flüssigkeit *B*. Um eine gleichmäßige Beheizung der Bodenflüssigkeit zu erreichen, sind in den Boden der Wanne spiralförmig 12 Windungen *C* eingedreht, durch welche die Sole eines Thermostaten gepumpt wurde (etwa 10 Liter pro Minute)*. Der Deckel der Kammer ist in Form einer geschlossenen Wanne *E* gearbeitet. Die Unterseite dieser Wanne bildet die obere Begrenzungsfläche des Diffusionsraumes (gleichfalls aus hochglanzpoliertem rostfreien Stahl). Die Kühlung dieser Fläche wird dadurch erreicht, daß man in der Wanne eine Kühlflüssigkeit am Rückflußkühler *G* sieden läßt; es wurde flüssiges Schwefeldioxyd und flüssiges Ammoniak verwendet. Der Rückflußkühler wurde mit einem Trockeneis-Äthergemisch beschickt. Zwischen Rückflußkühler und Siedegefäß befindet sich ein etwa 30 cm langes Glasrohr *H*, um einen besseren Temperaturausgleich zwischen dem zurücklaufenden Kondensat und der siedenden Flüssigkeit zu gewährleisten. Dieses ganze $SO_2$- bzw. $NH_3$-Siedesystem, verbunden mit einem Puffervolumen, kann evakuiert werden und so jede beliebige Temperatur zwischen dem Siedepunkt bei normalem Luftdruck und dem bei etwa 200 mm Hg eingestellt werden. Es wurde bei $SO_2$ bei Temperaturen von $-10°$ C bis etwa $-40°$ C und bei $NH_3$ von $-33°$ C bis etwa $-50°$ C gearbeitet.

Boden und Deckel sind mit einem zylindrischen Glasring *I* von 1,5 cm Wandstärke und 30 cm Durchmesser zur Kammer zusammengefügt. Die Höhe der Kammer betrug zwischen der Oberfläche der Bodenflüssigkeit und der Deckelplatte bei einer Versuchsserie 8 cm und bei einer anderen Versuchsserie 6 cm. Die Dichtung geschieht durch Gummiringe, so daß die Kammer bis auf einen Druck von etwa $^1/_{100}$ mm evakuiert werden konnte. Während des Betriebes lag der Druck in der

* Beim Arbeiten mit relativ tiefen Heiztemperaturen wurde der Thermostat seinerseits mit einer Kühlmaschine gekühlt.

Diffusionsnebelkammer bei etwa 200 bis 750 mm Hg. Es wurde Wasserstoff als Trägergas benutzt. Während der Aufnahme einer Versuchsreihe drang sicher nicht mehr als 2 mm Luft in die Kammer ein. Dieses ist in zweierlei Hinsicht von Wichtigkeit. Erstens könnte der eindringende Luftstrom Kondensationskerne mit sich führen und zweitens

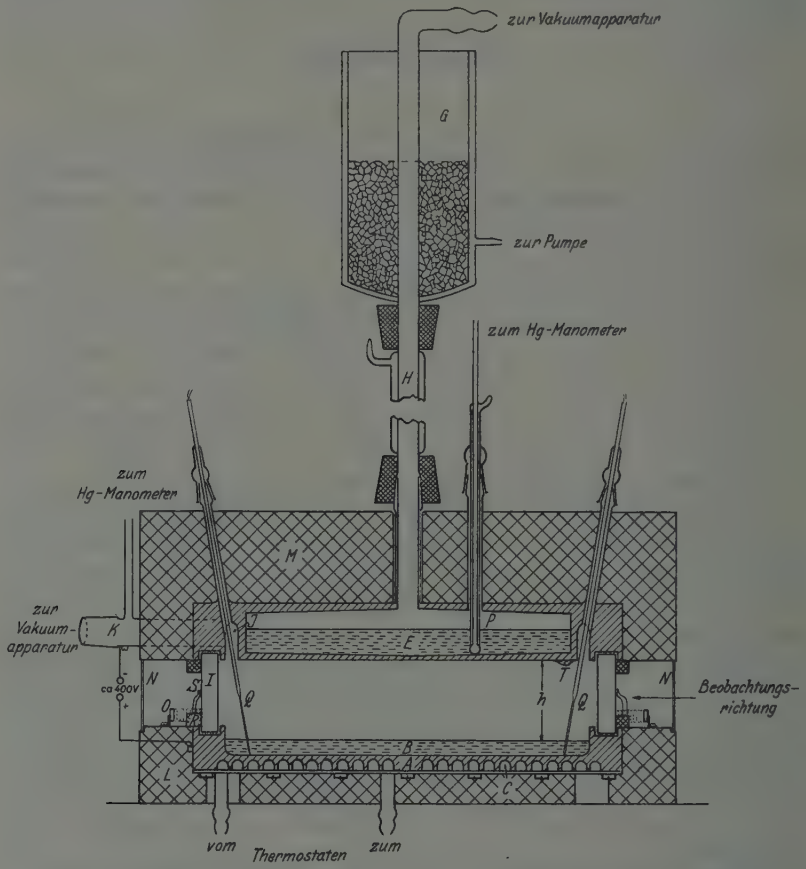



Fig. 3. Diffusionsnebelkammer mit Kammerhöhe $h = 6$ cm. In Wirklichkeit liegen das Dampfdruckthermometer $P$, die Abtropfstelle $T$, die beiden Thermoelemente $Q$ und die beiden Wandthermoelemente $S$ in vier verschiedenen Schnittebenen

wird bei Luftzumischung zum Trägergas dieses zu schwer, und die Stabilität der Gasschichtung in der Kammer ist nicht mehr gewährleistet; es treten möglicherweise Konvektionen auf, welche die gefundenen Ergebnisse verfälschen können.

In den Deckel der Kammer ist seitlich eine ringförmige Nute $J$ eingedreht. An diese Nute schließt in der aus Fig. 1 ersichtlichen

Weise ein Rohr $K$ an, welches zum Evakuieren der Kammer bzw. zum Gaseinlaß in dieselbe dient.

Boden und Deckel der Kammer sind zur Wärmeisolierung in große zylindrische Isolierkörper $L, M$ eingebaut, welche mit imprägnierten Korkstückchen bzw. Glaswolle gefüllt sind. Zwischen diesen Isolierkörpern ist um die Kammer außerdem ein Plexiglasring $N$ angebracht. Hierdurch wird ein nach außen isolierter Luftmantel um die eigentliche Kammer herum geschaffen. Durch eine elektrische Heizung $O$ kann dieser Luftmantel beheizt werden. Auf diese Weise ist es möglich, nach Wunsch die mittlere Temperatur der Wand zu verändern. Das Absaugen der vagabundierenden Ionen aus der Kammer geschieht mittels eines vertikalen elektrischen Feldes. Hierbei dienen Boden- und Deckelplatte als Feldelektroden. Das elektrische Feld betrug etwa 50 V/cm.

Die Beleuchtung der Kammer wurde von der Seite her mit einer 250 W-Projektionslampe und geeignetem Kondensor vorgenommen. Filter wurden in den Strahlengang nicht eingeschaltet, ein Einfluß der Beleuchtung auf das Arbeiten der Kammer wurde nicht festgestellt. Es wurde nur kurzzeitig bei Beobachtung beleuchtet. Man sieht von der Seite in die Kammer hinein durch den Glas- und den Pexiglasring hindurch. Es wurde nur visuell beobachtet.

### *b) Temperaturmessung*

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sind die wesentlichen, in die Bestimmung der kritischen Übersättigung eingehenden Meßgrößen die Temperaturwerte an der oberen Oberfläche der Bodenflüssigkeit und an der unteren Oberfläche des Flüssigkeitsfilmes, welcher sich bei der Kondensation des Dampfes an der oberen Kühlfläche ausbildet. Die Schichtdicke, in der die für den Diffusionsstrom wirklich ausschlaggebende Temperatur herrscht, ist sicherlich nur sehr dünn. Die Messung dieser Temperatur muß so vorgenommen werden, daß die sich im Kammervolumen abspielenden Prozesse nicht gestört werden.

Die Messung der oberen Temperatur $T_o$ geschah in folgender Weise: Zunächst wurde die Temperatur der siedenden Kühlflüssigkeit mittels eines in die Kühlflüssigkeit eintauchenden Dampfdruckthermometers $P$ gemessen. Mit dieser Temperaturmessung „von außen her" wurden sämtliche Beobachtungen der Tröpfchenbildung und damit die für die Bestimmung der kritischen Übersättigung erforderlichen Messungen ausgeführt.

Nun gibt zweifellos die Temperaturanzeige des Dampfdruckthermometers nicht die Temperaturen der unteren Oberfläche des Kondensatfilmes an. Es existiert eine Temperaturdifferenz zwischen der siedenden Flüssigkeit und der Metallwand, zwischen der Metallwand und dem Kondensatfilm und schließlich ein endliches Temperaturgefälle in dem

laminar strömenden Flüssigkeitsfilm. Um den genannten Temperaturunterschied zu ermitteln, wurde in einer Meßserie, bei der der Kammerzustand in allen Einzelheiten demjenigen bei Beobachtung der Tröpfchenbildung glich, aber auf die Beobachtung der Tröpfchenbildung verzichtet wurde, die Deckelfläche vom Inneren der Kammer her durch ein schwenkbares Nickel-Chromnickel-Thermoelement von 0,3 mm Drahtstärke abgetastet und so die Temperaturverteilung an der oberen Begrenzungsfläche des Diffusionsstromes bestimmt. Die so gewonnene

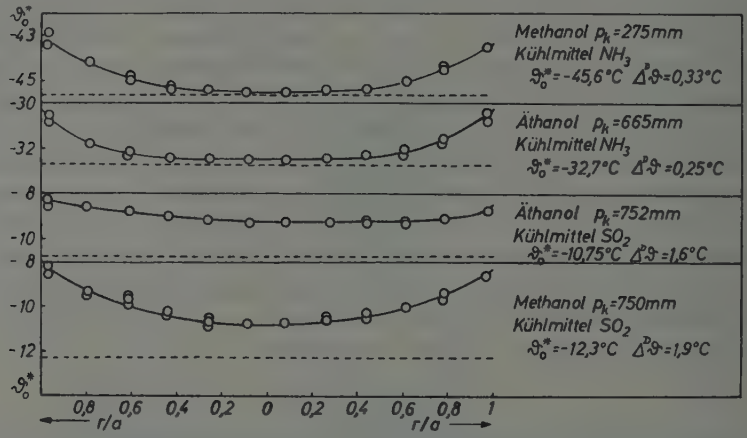



Fig. 4. Radiale Temperaturverteilung auf der Kühlfläche. Die gestrichelte Linie stellt die Temperatur der Kühlflüssigkeit $\vartheta_0^*$, dar. $\Delta^D\vartheta$ ist die Differenz zwischen dem Mittelwert der mit dem Abtast-Thermoelement gemessenen Temperatur im Bereich $0 \leq r/a \leq \frac{1}{2}$ und der Temperatur $\vartheta_0^*$ der Kühlflüssigkeit

Temperaturdifferenz $\Delta^D\vartheta$ zwischen der Anzeige des Dampfdruckthermometers und des Abtastthermoelements wurde bei der Auswertung der Meßergebnisse in Rechnung gestellt. Es zeigte sich, daß die fragliche Temperaturdifferenz abhängt von der Natur des Kühlmittels und des diffundierenden Dampfes, dem Trägergasdruck, von der Stärke des Diffusionsstromes und von dem Temperaturbereich, innerhalb dessen gearbeitet wurde, und daß dieselbe zwischen einigen zehntel Grad und über $2^1/_2$ Grad liegt. Die Fig. 4 und 5 geben zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse einige Beispiele der gemessenen Temperaturverteilungen und Temperaturdifferenzen. Diese Zusatzmessungen wurden nur für eine Kammerhöhe $h = 6$ cm ausgeführt.

Nun ist freilich mit der eben beschriebenen Meßanordnung die Frage noch nicht beantwortet, welche Temperatur die untere Oberfläche des Kondensatfilmes besitzt. Sowohl der Methyl- als auch der Äthylalkohol benetzen die spiegelblanke Deckenfläche, bilden einen glatten und zusammenhängenden Kondensatfilm, und die kondensierte Flüssigkeitsmenge tropft durch geeignete Schrägstellung der Kammer

um ein oder zwei Grad an der Stelle $T$ ab. Um einen ungefähren Anhaltspunkt sowohl über die Dicke- als auch Temperaturverteilung dieses Kondensationfilmes zu haben, wurde die NUSSELTsche Filmkondensationstheorie auf die Verhältnisse an der Kondensationsfläche angewandt, dieses trotz der Tatsache, daß der Flüssigkeitsfilm an der praktisch waagerechten Fläche hängt und in Fällen besonders starken Diffusionsstromes Längswellen und schnell die Kühlfläche in Richtung auf die Abtropfstelle entlanglaufende Flüssigkeitstropfen beobachtet wurden. Die sinngemäße Anwendung der NUSSELTschen Filmkonden-

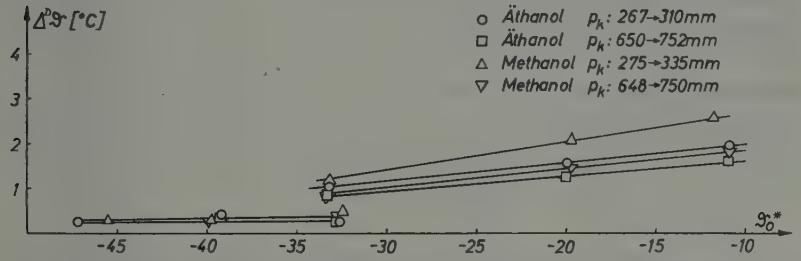



Fig. 5. Temperaturdifferenz $\Delta^D\vartheta$ zwischen Kühlfläche und Kühlflüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der Kühlflüssigkeit $\vartheta_0^*$

sationstheorie auf das vorliegende Problem liefert für die Dicke $\delta_0$ des Flüssigkeitsfilmes

$$\delta_0 = \left(\frac{3 M \eta x}{\varrho_{fl}^2 g \sin\alpha}\right)^{\frac{1}{3}} L_1^{\frac{1}{3}},$$

wo $M$ das Molekulargewicht der kondensierten Flüssigkeit, $\eta$ ihre Zähigkeit, $\varrho_{fl}$ ihre Dichte, $x$ die Länge der Kondensationsstrecke, $g$ die Erdbeschleunigung, $\alpha$ den Winkel gegen die Horizontale und $L_1$ den kondensierten Dampfstrom in Mol/cm² sec bedeutet. Mit dem sich auf die Mitte der Kammer beziehenden Wert von $x = 14$ cm und den für die jeweiligen Kammerzustände abgeschätzten Werten für die Diffusionsströme $L_1$ erhält man die in Tabelle 1 wiedergegebenen Filmdicken, woraus sich dann unter Benutzung der Gleichung*

$$L_1 \cdot \Lambda = -\lambda_{fl} \frac{\Delta'\vartheta}{\delta_0}$$

bei bekannter Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{fl}$ und molarer Verdampfungsenthalpie $\Lambda$ der benutzten Flüssigkeiten die ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßten Werte für den Temperaturabfall $\Delta'\vartheta$ innerhalb der Kondensatschicht ergeben.

* Wobei hier wie im folgenden der durch den Temperaturgradienten $\frac{T_u - T_o}{h}$ verursachte Wärmestrom $W_1$ vernachlässigt ist.

*Tabelle 1*

| Substanz | Kammerdruck $p_k$ mm Hg | Dampfstrom $L_1$ Mol/cm² sec | Kühltemperatur $\vartheta_0^*$ | $\delta_0$ cm | $\Delta'\vartheta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Methanol | etwa 300 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ | — 12° | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 0,5° |
| Methanol | etwa 300 | $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ | — 20° | $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ | 0,3° |
| Methanol | etwa 300 | $5{,}4 \cdot 10^{-7}$ | — 33° | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | 0,13° |
| Methanol | etwa 300 | $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ | — 40° | $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ | 0,07° |
| Methanol | etwa 700 | $7{,}0 \cdot 10^{-7}$ | — 12° | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | 0,16° |
| Methanol | etwa 700 | $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ | — 20° | $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ | 0,09° |
| Methanol | etwa 700 | $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ | — 33° | $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ | 0,04° |
| Methanol | etwa 700 | $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ | — 40° | $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ | — |
| Äthanol | etwa 300 | $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ | — 12° | $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ | 0,3° |
| Äthanol | etwa 300 | $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ | — 20° | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 0,13° |
| Äthanol | etwa 300 | $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ | — 33° | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ | 0,06° |
| Äthanol | etwa 300 | $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ | — 40° | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | — |
| Äthanol | etwa 700 | $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ | — 12° | $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ | 0,1° |
| Äthanol | etwa 700 | $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ | — 20° | $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ | 0,04° |
| Äthanol | etwa 700 | $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ | — 33° | $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ | 0,02° |
| Äthanol | etwa 700 | $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ | — 40° | $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ | — |

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, daß die resultierenden Werte unter Umständen schon ins Gewicht fallen können. Da das die Deckenfläche abtastende Thermoelement vom Kondensat stets umspült wird, wird man eventuell nicht ganz fehlgehen, wenn man die Anzeige desselben als einen Mittelwert zwischen der Temperatur der unteren Filmoberfläche und der Metalltemperatur ansieht und wird die Größenordnung dieses Temperaturgefälles zum mindesten als Unsicherheit der Temperaturmessung in Rechnung stellen müssen.

Die Messung der Bodentemperatur geschieht durch vier hintereinander geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermoelemente $Q$, die in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise vakuumdicht in die Kammer eingeführt sind. Die Thermoelemente befinden sich in zwei Glasrohren, die nach unten in zwei dünnwandige Glasröhrchen ausgezogen sind, die Lötstellen sitzen in den Spitzen der Röhrchen. Die Justierung wurde so vorgenommen, daß die Lötstellen sich knapp über dem Boden (Abstand etwa $^1/_2$ bis 1 mm) befinden.

Wie am oberen Flüssigkeitsfilm, so zeigen auch hier die Temperaturmeßinstrumente nicht die gewünschte Temperatur der oberen Oberfläche der Flüssigkeitsschicht an. Einem Temperaturabfall von unten nach oben in der Bodenflüssigkeit entspräche eine instabile Schichtung, durch Konvektion würde dieselbe sofort wieder zerstört werden. Es wird sich also eine konstante Temperatur bis nahe zur Oberfläche hin ausbilden. Nach Bošnjaković (zit. nach Prüger [*26*]) bildet sich jedoch beim Verdampfen einer Flüssigkeit an der Oberfläche eine Grenzschicht von einigen $^1/_{10}$ mm Stärke aus, die an der Mischbewegung

nur unvollständig oder gar nicht teilnimmt. Innerhalb derselben findet der Wärmeübergang nur durch Wärmeleitung statt, verbunden mit einem Temperaturgefälle $\Delta''\vartheta$ zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Hauptmenge der Flüssigkeit.

PRÜGER [26] hat diese Grenzschicht bei siedendem Wasser und $CCl_4$ experimentell untersucht und ihre Dicke zu 0,66 bzw. 0,32 mm bestimmt. Die Dampfströme liegen bei PRÜGER etwa um einen Faktor 10 höher als bei der vorliegenden Untersuchung. Da eigene Messungen bezüglich dieser Grenzschicht nicht gemacht wurden, und auch andere Hinweise für die Dicke der Grenzschicht bei den untersuchten Alkoholen in der Literatur nicht bekannt waren, wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von PRÜGER beim Methanol eine Grenzschichtdicke $\delta_u$ von $0{,}3 \pm 0{,}2$ mm angenommen und für Äthanol, dessen Zähigkeit etwas größer ist, eine solche von $0{,}4 \pm 0{,}3$ mm. Aus diesen Werten wurde unter Benutzung der Wärmeleitungsgleichung

$$L_1 \Lambda = -\lambda_{fl} \frac{\Delta''\vartheta}{\delta_u}$$

und der für die benutzten Kammerzustände abgeschätzten Werte für die Dampfströme $L_1$*, die in Tabelle 2 wiedergegebenen $\Delta''\vartheta$-Werte ermittelt. Die durch die Thermoelemente angezeigten Werte abzüglich der angebrachten Korrektur $\Delta''\vartheta$ wurden als die wahren Temperaturwerte der Flüssigkeitsoberfläche angesehen.

*Tabelle 2*

| Substanz | Kammerdruck mm | Dampfstrom $L_1$ Mol/cm² sec | Heiztemperatur $\vartheta_u^*$ | $\Delta''\vartheta$ |
|---|---|---|---|---|
| Methanol | etwa 300 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 27° | $1{,}0 \pm 0{,}6°$ |
| Methanol | etwa 300 | $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ | 18° | $0{,}6 \pm 0{,}4°$ |
| Methanol | etwa 300 | $5{,}4 \cdot 10^{-7}$ | 4° | $0{,}3 \pm 0{,}2°$ |
| Methanol | etwa 300 | $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ | −4° | $0{,}2 \pm 0{,}1°$ |
| Methanol | etwa 300 | $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ | −9° | $0{,}12 \pm 0{,}08°$ |
| Methanol | etwa 700 | $7{,}0 \cdot 10^{-7}$ | 27° | $0{,}4 \pm 0{,}3°$ |
| Methanol | etwa 700 | $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ | 19° | $0{,}3 \pm 0{,}2°$ |
| Methanol | etwa 700 | $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ | 8° | $0{,}15 \pm 0{,}1°$ |
| Methanol | etwa 700 | $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ | −2° | $0{,}1 \pm 0{,}06°$ |
| Äthanol | etwa 300 | $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ | 28° | $0{,}7 \pm 0{,}5°$ |
| Äthanol | etwa 300 | $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ | 20° | $0{,}4 \pm 0{,}3°$ |
| Äthanol | etwa 300 | $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ | 6° | $0{,}2 \pm 0{,}1°$ |
| Äthanol | etwa 300 | $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ | −2° | $0{,}11 \pm 0{,}08°$ |
| Äthanol | etwa 700 | $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ | 30° | $0{,}3 \pm 0{,}2°$ |
| Äthanol | etwa 700 | $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ | 21° | $0{,}2 \pm 0{,}1°$ |
| Äthanol | etwa 700 | $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ | 8° | $0{,}07 \pm 0{,}05°$ |

* Die ungefähre Richtigkeit wurde durch die später beschriebene exakte Berechnung bestätigt.

Die Radialverteilung der Temperatur der Bodenflüssigkeit wurde nicht gemessen. Der Bau des die Bodenflüssigkeit aufnehmenden Metallkörpers mit den darin eingeschnittenen spiraligen Rohrleitungen, die relativ zum Glase und zum Gummi gute Wärmeleitfähigkeit des Stahls, der relativ zum Glase sehr viel größere Querschnitt des Stahlkörpers, ferner eine zusätzliche Wärmeisolierung der Metallwanne zum geheizten Luftmantel hin durch einen Schaumgummiring $R$ und nicht zuletzt die experimentelle Bestätigung dafür, daß bei konstant gehaltener Thermostatentemperatur sich bei einer Variation der Wandbeheizung um 30° die Anzeige der Thermoelemente nur unwesentlich änderte und auch die Tatsache, daß keine Temperaturdifferenz zwischen der in die Heizwanne eintretenden und der aus der Apparatur austretenden Thermostatenflüssigkeit beobachtet wurde, ließen den Verzicht auf eine Ausmessung der Radialverteilung der Temperatur berechtigt erscheinen, und es wurde somit die folgende Annahme als erlaubt angesehen: Die am Rande der Kammer in der Flüssigkeit gemessene Temperatur abzüglich der in Tabelle 2 enthaltenen Korrekturen ist gleich der Oberflächentemperatur der Bodenflüssigkeit in der Mitte der Kammer. Gleichfalls wurde als gesichert angesehen, daß das von der Decke herabtropfende kalte Kondensat die Temperaturmessung nicht verfälscht, da erstens die herabtropfende Menge gering ist und zweitens die Stelle des Herabtropfens der von den beiden Thermoelementbehältern am weitesten entfernte Ort ist.

*Tabelle 3*

| $10^4 \cdot \lambda$ cal/cm sec Grad | $F^i/F^a$ % |
|---|---|
| 4,0 | 80,1 |
| 2,0 | 83,6 |
| 0,0 | 87,5 |

Um die Wandtemperatur der Kammer zu messen, wurden in etwa halber Höhe außen an der Glaswand zwei hintereinander geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermoelemente $S$ mit Klebwachs befestigt. Da die Wandtemperatur nur in eine Korrekturrechnung eingeht, braucht die Messung nicht mit derselben Präzision wie diejenige der Boden- und Deckeltemperatur zu erfolgen. Behandelt man die Kammer mit Glasring als ein stationäres Wärmeleitungsproblem, so kann man rechnerisch bei gegebener Temperaturverteilung am Äußeren des Glasringes die Temperaturverteilung im Innern desselben ermitteln. Sei $F^a$ die maximale Abweichung der äußeren Wandtemperatur vom linearen Verlauf an der Stelle $z = h/2$, $F^i$ die maximale Abweichung der inneren Wandtemperatur vom linearen Verlauf an derselben Stelle, so gelten für das Verhältnis derselben die in Tabelle 3 dargestellten Werte. Hier ist $\lambda$ die Wärmeleitfähigkeit des Dampf-Gasgemisches in der Kammer. Tabelle 3 wurde mit der Kammerhöhe $h = 8$ cm berechnet, Wärmeleitfähigkeit des Glases = 0,0019 cal/cm sec Grad.

### *c) Beschreibung des Meßvorganges*

Der Boden der gut gereinigten Kammer wurde etwa 10 bis 15 mm hoch mit der Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, gefüllt. Die Kammer wurde dann mehrmals bis zum Sieden der Flüssigkeit scharf abgepumpt, um die in der Flüssigkeit gelöste Luft zu entfernen, sodann wurde das Trägergas Wasserstoff eingelassen. Es wurde in zwei wesentlichen Druckbereichen gearbeitet, einmal in der Nähe des Atmo-

sphärendruckes von 650 bis 750 mm Hg und zum anderen im Bereiche von 260 bis 320 mm Hg. Nach Einlassen des Trägergases wurden Deckel und Boden in der soeben beschriebenen Weise gekühlt bzw. geheizt. Die Wandheizung wurde so eingestellt, daß an der Kammerwand gerade keine Kondensation des Dampfes mehr stattfand. Damit in der Kammer eine stabile Gasschichtung vorhanden ist, ist der Betrieb nur mit den leichtesten Trägergasen wie Wasserstoff, Helium, Methan möglich. Um einen möglichst großen Temperaturbereich zu erfassen, wurde zunächst ausschließlich mit Wasserstoff gearbeitet.

Wenige Minuten nachdem bei Inbetriebnahme der Kammer das Einkondensieren des $SO_2$ oder des $NH_3$ in das Kühler-Siedegefäß bzw. das Einlassen des Trägergases beendet ist, ist der anfangs vorhandene aus ganz feinen Tröpfchen bestehende Regen, welcher seine Ursache in Staub-Kondensationskernen hat, verschwunden. Wählt man die Temperaturdifferenz $\Delta T$ zwischen der Heiztemperatur $T_u$ und der Kühltemperatur $T_o$ hinreichend klein, so beobachtet man zunächst in der Kammer gar nichts. Als veranschaulichendes Beispiel möge etwa $T_o = 253°$ K und $T_u = 286°$ K angenommen werden. Wenn Thermostatentemperatur und der Druck über dem siedenden Kühlmittel konstant gehalten werden, und man die Kammer sonst sich selbst überläßt, wird sich im Laufe der Zeit in derselben eine stationäre Temperaturverteilung und damit auch Dampfkonzentrationsverteilung einstellen. Ein solcher durch die Temperatur der warmen Flüssigkeitsschicht $T_u$, die Temperatur der kalten Kammerdecke $T_o$, die Wandtemperatur $T_w$ und durch den Gesamtdruck $p_k$ in der Kammer charakterisierter stationärer Zustand sei im folgenden kurz mit „Kammerzustand" bezeichnet. Bei Inbetriebnahme der Kammer hatte sich ein solcher Kammerzustand nach einer halben Stunde Wartezeit sicher eingestellt, bei Änderungen von $T_u$ oder $T_o$ um einige Grade war die Einstellzeit etwa 15 min.

Hält man nun die Kühltemperatur $T_o$ konstant und erhöht die Heiztemperatur $T_u$ ganz langsam, so daß die Zeiten, innerhalb derer die Temperaturänderungen vorgenommen werden, groß sind verglichen mit der Zeit, die das ganze System braucht, um sich stationär einzustellen, so sieht man bei einem bestimmten Werte $T_u$ die ersten Tröpfchen in Erscheinung treten, die von den im Kammervolumen vagabundierenden Ionen herrühren. Legt man das elektrische Feld an, so verschwinden diese Tröpfchen sogleich wieder. Weitere Erhöhung der Heiztemperatur bei Konstanthaltung der Kühltemperatur, wobei die Übersättigung langsam zunimmt, führt schließlich dazu, daß bei abgeschaltetem Felde in der Kammer ein gleichmäßig verteilter Regen vorhanden ist, und gelegentlich kommt es vor, daß das Entstehen eines dichten Tröpfchenhaufens das Vorhandensein einer wegen der noch zu

geringen Übersättigung sehr diffusen Elektronen- oder $\alpha$-Teilchenbahn andeutet. Schaltet man jetzt das elektrische Feld an, so verschwindet der gleichmäßig verteilte Regen, man sieht nur noch einzelne Tröpfchenhaufen, welche durch die längs einer Teilchenbahn gebildeten Ionen verursacht werden, die nun dem Zuge des Feldes folgend sehr schnell die empfindliche Zone der Kammer durchlaufen und dabei ein Flüssigkeitströpfchen um sich herum bilden. Als empfindliche Zone ist diejenige Zone bezeichnet, in der die Übersättigung zur Bildung von Tröpfchen an Ionen ausreicht.

Von einigem Interesse mag die Beobachtung sein, daß die Qualität dieser verzerrten Bahnen von der Polung des elektrischen Feldes abhängt. Wählt man die Decke der Kammer als negativen Pol, so sind die Bahnen (Tröpfchenhaufen) deutlicher ausgebildet als bei umgekehrter Polung. Diese Erscheinung findet ihre Deutung in der Tatsache, daß die Kondensationserleichterung bei den hier untersuchten Alkoholen an positiven Ionen größer ist als an negativen Ionen (nach Scharrer [*30*]). Da nun unterhalb der empfindlichen Zone mehr Ionen gebildet werden (die empfindliche Zone liegt im oberen Viertel der Kammer) als oberhalb derselben, werden im Falle negativer Deckenpolung viele kondensationswirksame positive Ionen in das übersättigte Gebiet gezogen, während bei positiver Deckenpolung eine größere Zahl negativer Ionen in diese Zone gelangt, die einen relativ größeren Weg in derselben zurückzulegen vermögen, ohne ein Tröpfchen entstehen zu lassen. Bei allen durchgeführten Messungen wurde die Decke negativ gepolt.

Erhöht man $T_u$ weiter über den oben beschriebenen Zustand hinaus, so treten schließlich bei eingeschaltetem elektrischen Felde neben den verzerrten Bahnen statistisch über das Kammervolumen verteilte Einzeltröpfchen auf, deren Zahl bei weiterer Erhöhung von $T_u$ sehr schnell zunimmt. Diese in Anwesenheit des Feldes neben den Zerrbahnen auftretenden statistisch über den Raum verteilten Tröpfchen werden als die spontan, ohne Vorhandensein fremder Kondensationskerne sich bildenden Tröpfchen angesehen, denen das eigentliche Interesse der vorliegenden Untersuchung gilt. Der so durch das Auftreten der ersten spontanen Tröpfchen charakterisierte Kammerzustand stellt den bereits in der Einleitung definierten „kritischen Kammerzustand" dar. Die diesen kritischen Kammerzustand definierenden Parameter $T_u$, $T_o$, $T_w$, $p_k$ (bzw. $T_u^*$, $T_o^*$, wo die * Größen die unkorrigierten Temperaturen sind) wurden notiert und bildeten das eigentliche Meßergebnis. Der kritische Kammerzustand ließ sich stets gut reproduzierbar einstellen. War ein solcher kritischer Kammerzustand fixiert, so wurde eine andere Kühltemperatur $T_o$ eingestellt und hierzu wiederum dasjenige $T_u$ aufgesucht, bei dem die ersten spontanen Tröpfchen in Erscheinung traten. In entsprechender Weise wurde der ganze zur Verfügung stehende Temperaturbereich von $\vartheta_u \approx 30°$ C bis $\vartheta_u \approx -8°$ C ausgemessen, mit dem Ergebnis, daß jedem Werte von $T_u$ ein Wert von $T_o$ zugeordnet werden kann, bei dem die Bildung der spontan entstehenden Tröpfchen gerade einsetzt. Bei einem gegebenen $T_o$ liegt

das $T_u$, bei dem die ersten Tröpfchen an den vagabundierenden Ionen auftreten, für beide Alkohole ungefähr 2,5° niedriger als das einem kritischen Kammerzustand entsprechende $T_u$.

Während dieser Variation der mittleren Kammertemperatur wurde die Menge des in die Kammer eingefüllten Trägergases konstant gehalten, so daß sich der Gesamtdruck $p_k$ etwas änderte, hervorgerufen einmal durch die thermische Ausdehnung des Trägergases und zum anderen durch den zunehmenden oder abnehmenden Partialdruck des

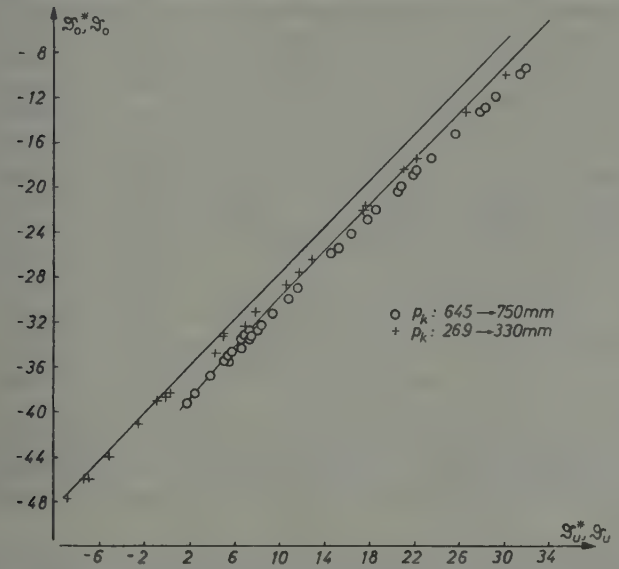



Fig. 6. Kritische Kammerzustände des Äthanols. Kammerhöhe $h = 6$ cm. Die ausgezogenen Linien stellen die korrigierten $\vartheta_u$, $\vartheta_o$-Werte dar

Dampfes bei Erhöhung oder Verminderung der mittleren Kammertemperatur. Um einen Überblick über die Abhängigkeit der sich abspielenden Vorgänge vom Trägergasdruck zu haben, wurde eine Meßreihe im Druckbereich etwa 250 bis 320 mm Hg und eine andere im Druckbereich etwa 650 bis 750 mm Hg durchgeführt. Die Fig. 6 gibt als Beispiel das Ergebnis der eben beschriebenen Messung wieder. Es ist für Äthanol $\vartheta_o^*$ als Funktion von $\vartheta_u^*$ wiedergegeben für kritische Kammerzustände ($\vartheta_o = T_o - 273{,}2$, $\vartheta_u = T_u - 273{,}2$). Man erkennt, daß man fast eine gerade Linie erhält. Die Meßwerte für hohe und für niedrige Temperaturen schließen bei $\vartheta_u^* \approx 7{,}5°$ C nicht aneinander an, wie man aus der Fig. 6 ersieht, welches daran liegt, daß die eingetragenen Meßpunkte die mit den Werten des Dampfdruckthermometers erhaltenen sind, und, wie bereits im Vorstehenden erwähnt, der Temperatursprung an der Metallfläche für Schwefeldioxyd und Ammoniak ein anderer ist.

Bringt man an den so gemessenen Werten die im voraufgehenden Abschnitt geschilderten Korrekturen ($\Delta^D\vartheta$, $\Delta'\vartheta$, $\Delta''\vartheta$) an, so erhält man die durch die ausgezogenen Linien gekennzeichneten Kurvenzüge $\vartheta_o$ als Funktion von $\vartheta_u$.

Insgesamt wurden durchgemessen:

| | | |
|---|---|---|
| Methanol, Kammerhöhe 8 cm | $p_k = 610$ bis $730$ mm | $\vartheta_o^* = -41°$ bis $-13°$ C, $\vartheta_u^* = +1°$ bis $+30°$ C |
| | $p_k = 255$ bis $325$ mm | $\vartheta_o^* = -47°$ bis $-15°$ C, $\vartheta_u^* = -8°$ bis $+26°$ C |
| Methanol, Kammerhöhe 6 cm | $p_k = 630$ bis $760$ mm | $\vartheta_o^* = -43°$ bis $-10°$ C, $\vartheta_u^* = -4°$ bis $+30°$ C |
| | $p_k = 250$ bis $330$ mm | $\vartheta_o^* = -46°$ bis $-14°$ C, $\vartheta_u^* = -9°$ bis $+25°$ C |
| Äthanol, Kammerhöhe 8 cm | $p_k = 650$ bis $740$ mm | $\vartheta_o^* = -41°$ bis $-14°$ C, $\vartheta_u^* = +3°$ bis $+30°$ C |
| | $p_k = 260$ bis $330$ mm | $\vartheta_o^* = -50°$ bis $-12°$ C, $\vartheta_u^* = -9°$ bis $+30°$ C |
| Äthanol, Kammerhöhe 6 cm | $p_k = 645$ bis $750$ mm | $\vartheta_o^* = -39°$ bis $-9°$ C, $\vartheta_u^* = +2°$ bis $+33°$ C |
| | $p_k = 269$ bis $330$ mm | $\vartheta_o^* = -48°$ bis $-9°$ C, $\vartheta_u^* = -9°$ bis $+31°$ C |

Die Messungen bei höheren Kammerdrucken erstrecken sich nur bis zu weniger tiefen Temperaturen, durch die Stabilisierungsbedingungen ist einem einwandfreien Betrieb der Kammer hier eine Grenze gesetzt.

Zum Schluß dieses Kapitels muß noch die Beheizung der Wand erwähnt werden. Ideal für die Ausführung der Messungen wäre eine unendlich breite Kammer, in jeder Kammer mit endlichem Radius macht sich die Wand störend bemerkbar. Läßt man sich die Temperatur der Wand frei einstellen, so wird es im allgemeinen Bereiche an derselben geben, an denen der Dampf auskondensiert. Dabei tritt im Diffusionsstrom eine radiale Komponente auf, deren rechnerische Erfassung sich zwar sehr schwer genau, da es sich aber nur um eine Korrekturrechnung handelt, doch näherungsweise durchführen ließe. Im Grenzfall verschwindender Wärmeleitfähigkeit von Wand und Gas würde sich wegen der frei werdenden Kondensationswärme an der Wand schließlich eine Temperaturverteilung einstellen, derart, daß die herrschende Temperatur gerade diejenige ist, zu der der (übersättigte) Dampfpartialdruck längs der Diffusionsstrecke der Sättigungsdruck ist. Wäre diese Temperatur erreicht, so würde (abgesehen von der durch das abfließende Kondensat verursachten Störung) nichts mehr auskondensieren, die Radialkomponente des Diffusionsstromes würde verschwinden. Mit dem Verschwinden der Störung des Diffusionsstromes hätte sich nun aber eine Störung der Temperaturverteilung eingestellt, denn die an der Wand vorhandene Temperatur ist sicher höher als die Temperatur im Innern der Kammer. Bei den wirklich vorkommenden Wärmeleitfähigkeiten von Gas und Wand wird sich ein stationärer Zustand so einstellen, daß dauernd etwas Dampf an der Wand auskondensiert und diese immer gegenüber der Mitte der Kammer etwas aufgeheizt ist, welches beides

für eine Korrektur verhältnismäßig schwer abzuschätzende Einflüsse sind. Es ist zu beachten, daß auch der Versuch, der Wand dieselbe Temperaturverteilung zu geben, wie sie sich im Gase bei unendlich breiter Kammer einstellen würde, nichts daran änderte, daß dauernd Dampf an ihr auskondensiert.

Heizt man die Wand nun aber so weit auf, daß ihre Temperatur überall höher als die eben erwähnte korrespondierende Sättigungstemperatur ist, so verschwindet der Dampfstrom zur Wand hin vollständig, und man hat nur die Wandstörung in der Temperaturverteilung auszukorrigieren, was durchaus möglich ist, wie weiter unten gezeigt werden wird. Ferner zeigten die Versuche, daß bei Veränderung von $T_u$ oder $T_o$ die Kammer mit ungeheizten Wänden sehr viel längere Zeit brauchte, um sich stationär einzustellen als mit geheizten: Das aus schlecht wärmeleitendem Glas und Kondensatfilm bestehende System braucht nämlich lange, um sich bezüglich Temperatur und Verteilung des Kondensatfilmes richtig einzustellen. Auch war mit Wandheizung die Reproduzierbarkeit der kritischen Kammerzustände besser.

Bisher völlig unerwähnt blieb ein weiterer mit der Wandheizung verbundener Störeffekt, dessen Kontrolle praktisch nicht möglich ist, nämlich die durch den radialen Temperaturgradienten angetriebenen Konvektionen des Trägergas-Dampfgemisches. Wenn die Gasschichtung in der Kammer auch insofern stabil ist, als überall $\frac{d\varrho}{dz} < 0$ ($\varrho$ Dichte des Trägergas-Dampfgemisches) ist, so hat das Gas auf Grund der geheizten Wände doch dauernd das Bestreben, an denselben hochzusteigen und in der Mitte der Kammer langsam wieder herabzusinken. Über die Geschwindigkeit und räumliche Ausdehnung dieser Zirkulationsbewegung ist nichts bekannt, sie geht zunächst als eine unbestimmte Größe in die vorliegende Untersuchung ein. Ihre Berücksichtigung bei der Auswertung der Messungen wird an einer späteren Stelle erwähnt werden.

Zur Charakterisierung der Wandheizung sei die Abweichung der durch die Wandthermoelemente (Höhe etwa $h/2$) gemessenen Temperatur $T^a_{w\,h/2}$ von der linearen Temperaturverteilung, also $F^a = T^a_{w\,h/2} - \frac{T_u + T_o}{2}$ angegeben. Es wurde so gearbeitet, daß $F^a$ bei hohen Temperaturen je nach Arbeitsbedingungen bei 20 bis 27° lag, und für niedrige Temperaturen etwa 30 bis 46° betrug.

## Verfeinerte Berechnung von Dampf-Partialdruck- und Temperaturverlauf

### *a) Allgemeines*

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beschreiben die Gl. (I) und (II) den Dampfpartialdruck- und Temperaturverlauf nur in einer Näherung, in der alle komplizierenden Einflüsse weggelassen wurden. Es sollen jetzt genauere Formeln für $p_1(z)$ und $T(z)$ abgeleitet werden. Um den rechnerischen Aufwand nicht allzu groß werden zu lassen, seien im folgenden zwei Vereinfachungen beibehalten: Erstens soll die Bildung

von Tröpfchen zunächst vernachlässigt werden. Shutt [31] hat die Berücksichtigung dieses Effektes in aller Ausführlichkeit durchgerechnet, eine grobe Abschätzung haben auch Succi und Tagliaferri [32] gegeben. Hier ist die Zahl der pro $cm^3$ und sec auftretenden Tröpfchen gegenüber der bei jenen Autoren interessierenden nur sehr klein. Eine Diskussion der durch Tröpfchenbildung verursachten Störung wird später gegeben werden. Zweitens müssen in Strenge die Diffusionsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung simultan gelöst werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch jede Gleichung für sich allein gelöst unter Verwendung vernünftiger Annahmen bezüglich der Temperatur-, Konzentrations- und $z$-Abhängigkeiten.

Die in der Einleitung in dem der Gl. (I) voraufgehenden Absatz gemachten Festsetzungen sollen ihre Gültigkeit behalten, nur die Annahme $a \gg h$ soll fortfallen und für den letzten Satz gesetzt werden: An der Wand liegt eine Temperaturverteilung $T_w^i(z)$ vor; dieselbe kann an sich beliebig sein, wird aber für die Auswertung in spezieller Form angenommen. Kondensation des Dampfes an der Wand findet nicht statt. Die eventuell vorhandene Bewegung des Trägergases soll so beschaffen sein, daß ihre Geschwindigkeit über den Bereich $0 < r < \frac{1}{2}a$ im wesentlichen unabhängig von $r$ ist. Alle Beobachtungen bezogen sich nur auf den mittleren Bereich der Kammer $0 < r < \frac{1}{2}a$ und so ist es ausreichend, die Berechnungen nur auf dieses Kammervolumen auszudehnen.

Dampf und Trägergas werden als ideale Gase behandelt. Weitere Voraussetzungen, so über einzelne der auftretenden Konstanten, werden aus dem Gang der Rechnung ersichtlich sein.

### *b) Das Diffusionsproblem*

Die Differenz der mittleren Geschwindigkeiten zweier ineinander diffundierender Gase 1 und 2 beträgt nach Chapman und Cowling [6]

$$\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2 = -\frac{c^2}{c_1 c_2} D_{12} (\operatorname{grad} \gamma_1 + k_T \operatorname{grad} \ln T). \tag{1}$$

Hierin sind $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$ die mittleren Geschwindigkeiten von Dampf (1) und Trägergas (2), $c_1$, $c_2$ die bzw. Konzentrationen von Dampf und Trägergas, $D_{12}$ der Diffusionskoeffizient, $\gamma_1$ der Molenbruch des Dampfes, $k_T$ das Thermodiffusionsverhältnis, $c = c_1 + c_2$.

Nun ist $\gamma_1 = p_1/p_k$; wegen $\operatorname{grad} p_k = 0$ folgt also

$$\mathfrak{v}_1 - \mathfrak{v}_2 = -\frac{c^2}{c_1 c_2} D_{12} \cdot \frac{1}{p_k} \left( \operatorname{grad} p_1 + \frac{k_T}{T} \cdot p_k \operatorname{grad} T \right), \tag{2}$$

wo $p_1$ der Partialdruck des Dampfes und $p_k$ der Gesamtdruck ist, also $p_k = p_1 + p_2$. Die Abhängigkeit von $D_{12}$ von der Konzentration und

Temperatur ist

$$D_{12} = D_{12}^{\circ} \frac{T^s}{c} \qquad D_{12}^{\circ} = \text{const}, \tag{3}$$

wo $s$ bei gewöhnlichen Gasen zwischen 0,5 und 1 liegt. Es soll im folgenden $s = 1$ gesetzt werden. Die Abhängigkeit von $D_{12}^{\circ}$ vom Mischungsverhältnis ist nur gering und kann vernachlässigt werden.

Es werden nun die Diffusionsströme eingeführt:

$$L_1 = c_1 \mathfrak{v}_1, \quad L_2 = c_2 \mathfrak{v}_2. \tag{4}$$

$L_1$ und $L_2$ sind also die Ströme, wie sie ein relativ zur Kammer ruhender Beobachter feststellt. $L_1$ ist konstant, für den interessierenden Bereich der Kammer soll auch $L_2$ als konstant angenommen werden.

$$L_1 = \text{const}, \quad L_2 = \text{const}.$$

Es genügt, das Diffusionsproblem eindimensional zu behandeln. Die Diffusionsgleichung lautet dann mit Gl. (3) und (4):

$$\frac{dp_1}{dz} = \{(L_1 + L_2)\, c_1 - L_1 c\} \frac{R}{D_{12}^{\circ}} - \frac{k_T}{T} p_k \frac{dT}{dz}.$$

Da das System nicht isotherm ist, ersetzt man zweckmäßigerweise die Konzentrationen durch die Partialdrucke und findet:

$$\frac{dp_1}{dz} = \frac{1}{D_{12}^{\circ} T} \{p_1 (L_1 + L_2) - p_k L_1\} - \frac{k_T}{T} p_k \frac{dT}{dz}. \tag{5}$$

Das Thermodiffusionsverhältnis $k_T$ hängt vom Mischungsverhältnis ab. Es ist

$$k_T = \alpha \gamma_1 (1 - \gamma_1).$$

$\alpha$ ist der Thermodiffusionsfaktor, er ist annähernd konstant. Es folgt

$$\frac{dp_1}{dz} = \frac{1}{D_{12}^{\circ} T} \left\{p_1 \left(L_1 + L_2 - \alpha \gamma_2 D_{12}^{\circ} \frac{dT}{dz}\right) - p_k L_1\right\}, \tag{6}$$

wo $1 - \gamma_1 = \gamma_2$ der Molenbruch des Trägergases ist. Nimmt man nun $\alpha$, $\gamma_2$ und $\frac{dT}{dz} \approx -\frac{\Delta T}{h}$ als konstant an* ($h$ = Kammerhöhe), so ist auch

$$L_1 + L_2 - \alpha \bar{\gamma}_2 D_{12}^{\circ} \frac{dT}{dz} = \text{const}$$

und die Diffusionsgleichung lautet:

$$\frac{dp_1}{dz} = \frac{1}{D_{12}^{\circ} T} \left\{p_1 \left(L_1 + L_2 + \alpha \bar{\gamma}_2 D_{12}^{\circ} \frac{\Delta T}{h}\right) - p_k L_1\right\}. \tag{7}$$

* $\gamma_2$ ändert sich bei niedrigen Kammerdrucken stärker als bei hohen. Solange der Einfluß der Thermodiffusion klein ist, wird man mit einem mittleren $\bar{\gamma}_2$ rechnen können.

Um diese Gleichung integrieren zu können, muß $T$ als Funktion von $z$ bekannt sein. Wie sich später zeigen wird, ist der Verlauf von $T$ praktisch linear:

$$T = T_u - \Delta T \cdot z/h, \quad \Delta T = T_u - T_o. \tag{8}$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist dann unter Beachtung der Randbedingungen:

$$p_1 = p_1^u \quad \text{für} \quad z = 0; \qquad p_1 = p_1^o \quad \text{für} \quad z = h,$$

$$p_1 = (p_1^u - \varepsilon)\,(T_u/T)^K + \varepsilon \tag{9}$$

mit

$$\varepsilon = p_k \frac{L_1}{L_1 + L_2 + \alpha \bar{\gamma}_2 D_{12}^\circ \dfrac{\Delta T}{h}},$$

wobei zur Erfüllung der Randbedingungen gelten muß:

$$K = \frac{(L_1 + L_2)\,h}{D_{12}^\circ \Delta T} + \alpha \bar{\gamma}_2 = \frac{\log\{(p_1^o - \varepsilon)/(p_1^u - \varepsilon)\}}{\log(T_u/T_o)}. \tag{10}$$

In Gl. (9) hat man $T$ durch Gl. (8) einzuführen.

Die Gl. (9) enthält als unbekannte Größen noch $L_1$ und $L_2$. Ist eine der beiden Größen bekannt, so kann die andere aus Gl. (10) ermittelt werden. Um aber $L_2$, die Strömung des Trägergases, zu finden, bedarf es einer weiteren Gleichung, nämlich der hydrodynamischen Bewegungsgleichung, welche zu lösen keine Hoffnung besteht. Dabei ist aber die Beachtung der Trägergasbewegung für die vorliegende Arbeit durchaus wichtig. Wenn auch die mit $L_2$ verbundene Geschwindigkeit $v_2$ nur wenige zehntel Millimeter pro Sekunde beträgt, so läßt sich doch zeigen, daß derartig geringe Trägergasbewegungen den Wert von $p_1$ und damit die resultierende Übersättigung erheblich beeinflussen. Dabei fällt beim Wasserstoff (gute Wärmeleitfähigkeit) die Übersättigung wesentlich geringer aus, während bei anderen Gasen die Übersättigung größer sein kann als diejenige, die man erhält, wenn man $L_2 = 0$ der Berechnung zugrunde legt. Auch die offenbare Konvektionsfreiheit des beobachteten Kammerzustandes rechtfertigt nicht mit Sicherheit die Annahme $L_2 = 0$, denn die Bewegungen des Gases sind so langsam, daß sie in dem allgemeinen Erscheinungsbild des Tröpfchenfalls nicht zu erkennen sind.

In einer unendlich breiten Kammer wird aus Symmetriegründen der Konvektionsstrom $L_2$ exakt verschwinden, und man wird mit um so mehr Berechtigung auf ein hinreichend starkes Abklingen der Gasbewegung zur Mitte der Kammer hin schließen können, je größer das Verhältnis Kammerradius zur Kammerhöhe ist. Dieses war der Hauptgrund dafür, daß die Messungen bei $h = 8$ cm und $h = 6$ cm durchgeführt

wurden, denn sind die resultierenden Übersättigungen invariant gegen die Kammerhöhe, so ist es ganz unwahrscheinlich, daß die Trägergasbewegungen gerade so beschaffen sind, daß in zwei geometrisch verschiedenen Kammerformen sich dieselben Übersättigungen ergeben. Es wurde darum die Rechnung mit $L_2 = 0$ fortgesetzt und am Schluß die Unabhängigkeit des Ergebnisses von der Kammerhöhe geprüft.

Die endgültigen, für die Berechnung der Dampf-Partialdruckverteilung benutzten Formeln haben somit die Form:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= (p_1^u - \varepsilon)\,(T_u/T)^K + \varepsilon\,, \\ \varepsilon &= p_h - \frac{L_1}{L_1 + \alpha\bar{\gamma}_2 D_{12}^\circ \dfrac{\Delta T}{h}}\,, \\ K &= \frac{L_1 \cdot h}{D_{12}^\circ \Delta T} + \alpha\bar{\gamma}_2 = \frac{\log\{(p_1^o - \varepsilon)/(p_1^u - \varepsilon)\}}{\log(T_u/T_o)}\,. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Für die numerische Auswertung ist hinderlich, daß der Thermodiffusionsfaktor für die untersuchten Dampf-Gaskombinationen nicht bekannt ist. Der Einfluß der Thermodiffusion bewirkt eine Erhöhung des Dampf-Partialdruckes um etwa 1 bis 3%, da der schwere Dampf sich im kalten Teil der Kammer anzureichern sucht. Der Einfluß ist aber so gering, daß man sich mit geschätzten Werten für $\alpha$ begnügen kann.

Mit Hilfe eines Iterationsverfahrens gelingt es, die beiden Größen $\varepsilon$ und $K$ zu ermitteln und damit zur $p_1$-Verteilung zu gelangen.

### *c) Das Wärmeleitungsproblem*

Da von Tröpfchenbildung abgesehen werden soll, also keine Wärmequellen existieren, erhält man für den gesamten Energiestrom (ohne Berücksichtigung der Schwerpunktsbewegung)

$$\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T - L_1 H_1 - L_2 H_2 + D_{12}\alpha \operatorname{grad} p_1) = 0 \qquad (12)$$

($\lambda$ Wärmeleitfähigkeit des Dampf-Trägergasgemisches, $H_1$, $H_2$ die partiellen molaren Enthalpien von Dampf und Trägergas). Bezüglich der Herkunft dieser Formel siehe etwa Meixner [*18*] oder Chapman und Cowling [*6*].

Da sich die Diffusion bei konstantem Druck vollzieht, können in Gl. (12) die Molwärmen $C_{p_i}$ eingeführt werden, und diese über den in Frage kommenden Bereich (etwa 40°) als konstant angesehen werden, man hat dann:

$$\operatorname{div}\left(\lambda \operatorname{grad} T - L_1 C_{p_1} T - L_2 C_{p_2} T + \alpha \frac{D_{12}^\circ T}{c} \operatorname{grad} p_1\right) = 0\,.$$

Es wird jetzt gesetzt $T = T_1 + T_2$, wo $T_1$ die einer unendlich breiten Kammer entsprechende Temperatureinstellung ist und $T_2$ die radialabhängige Wandstörung darstellt. Hiermit bekommt man für $T_1$ die eindimensionale Gleichung

$$\frac{d}{dz}\left(\lambda\frac{dT_1}{dz} - L_1 C_{p_1} T_1 - L_2 C_{p_2} T_1 + \alpha\frac{D_{12}^{\circ} T_1}{c}\frac{dp_1}{dz}\right) = 0. \tag{13}$$

Es werde als Vereinfachung angenommen, daß $\alpha$ konstant ist, weiter:

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{dp_1}{dz} = \text{const}.$$

Solange der Einfluß des Diffusionsthermoeffektes klein ist, wird man mit einem mittleren Wert für diesen Ausdruck rechnen können.

Es folgt somit

$$\frac{d}{dz}\left\{\lambda\frac{dT_1}{dz} - \left(L_1 C_{p_1} + L_2 C_{p_2} - \alpha\frac{D_{12}^{\circ}}{c}\frac{dp_1}{dz}\right)\cdot T_1\right\} = 0$$

bzw. nach Integration

$$\frac{dT_1}{dz} - T_1\frac{L_1 C_{p_1} + L_2 C_{p_2} - \alpha D_{12}^{\circ}\frac{dp_1}{dz}\Big/c}{\lambda} - \frac{\text{const}}{\lambda} = 0. \tag{14}$$

Hierin hängt $\lambda$ von $T_1$ und vom Mischungsverhältnis ab. Ein einfacher mathematischer Ausdruck, besonders für die Abhängigkeit von $\lambda$ vom Mischungsverhältnis, ist nicht bekannt. Es wird jedoch hinreichend genau sein, wenn man $\lambda$ linear mit $z$ variieren läßt, also

$$\lambda = \lambda_u - \Delta\lambda\, z/h, \qquad \Delta\lambda = \lambda_u - \lambda_o, \tag{14a}$$

wo

$$\lambda_u = \gamma_1^u \lambda_1(T_u) + \gamma_2^u \lambda_2(T_u) \quad \text{und} \quad \lambda_o = \gamma_1^o \lambda_1(T_o) + \gamma_2^o \lambda_2(T_o)$$

zu setzen ist. Dann liefert die Integration der Gl. (14) mit

$$T_1 = T_u \quad \text{für} \quad z = 0, \qquad T_1 = T_o \quad \text{für} \quad z = h$$

$$T_u - T_1 = \frac{\Delta T\left\{\left(\frac{\lambda_u}{\lambda}\right)^{\frac{Bh}{\Delta\lambda}} - 1\right\}}{\left\{\left(\frac{\lambda_u}{\lambda_0}\right)^{\frac{Bh}{\Delta\lambda}} - 1\right\}}, \tag{15}$$

wo

$$B = C_{p_1} L_1 + C_{p_2} L_2 - \alpha\frac{D_{12}^{\circ}}{c}\frac{dp_1}{dz}. \tag{16}$$

Es kann vorkommen, daß die Variation von $\lambda$ mit dem Mischungsverhältnis durch die Temperaturabhängigkeit ausgeglichen ist, also $\Delta\lambda = 0$,

dann lautet die Lösung der Gl. (14)

$$T_1 = \frac{\Delta T e^{\frac{Bz}{\lambda}} + T_o - T_u e^{\frac{Bh}{\lambda}}}{1 - e^{\frac{Bh}{\lambda}}}. \tag{17}$$

Der letzte Term in Gl. (16) ist bei der numerischen Auswertung praktisch völlig ohne Einfluß, kann also unterdrückt werden. Gemäß obiger Ausführung wird $L_2 = 0$ gesetzt, so daß den folgenden Rechnungen der Wert von $B = C_{p_\lambda} L_1$ zugrunde gelegt wurde. Die Formel (17) geht dann für $Bz \ll \lambda$ über in Gl. (8) bzw. Gl. (II) auf S. 561.

Da die Größe $T_2$ in dem interessierenden Gebiet der Kammer nur den Charakter einer Korrekturgröße hat, brauchen für ihre Berechnung $L_1, L_2$, die Variation von $\lambda$ und das Diffusionsthermoeffektglied nicht berücksichtigt werden, so daß nur die Gleichung zu lösen bleibt:

$$\text{div grad } T_2 = 0. \tag{18}$$

Die Randbedingungen für dieses Potentialproblem lauten

$$T_2 = 0 \quad \text{für} \quad z = 0, h; \quad T_2 = T_w^i(z) - T_1 \quad \text{für} \quad r = a.$$

$T_w^i(z)$ ist der Temperaturverlauf an der Wand. Integration von Gl. (18) bei Berücksichtigung der Randbedingungen liefert

$$T_2 = \sum_{\nu=1}^{\infty} F_\nu^i \frac{J_0\left(i\nu\pi\frac{r}{h}\right)}{J_0\left(i\nu\pi\frac{a}{h}\right)} \cdot \sin\left(\nu\pi\frac{z}{h}\right), \tag{19}$$

$J_0$ = nullte Besselsche Funktion vom Argument $x$, $i = \sqrt{-1}$.

Die konstanten Größen $F_\nu^i$ sind durch die Fourier-Darstellung von $T_w^i(z)$ gegeben:

$$T_w^i(z) - T_1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} F_\nu^i \sin\left(\nu\pi\frac{z}{h}\right). \tag{20}$$

Der genaue Verlauf von $T_w^i(z)$ ist nicht gemessen, es wurde daher der einfache Ansatz gemacht

$$T_w^i(z) - T_1 = F^i \sin\left(\pi\frac{z}{h}\right), \tag{21}$$

d.h.

$$T_w^i\left(\frac{h}{2}\right) - T_1 = F^i$$

oder, da $T_1$ etwa linear verläuft

$$F^i \approx T_w^i\left(\frac{h}{2}\right) - \frac{T_u + T_o}{2}.$$

Da die die Wandtemperatur messenden Thermoelemente ungefähr in der Höhe $h/2$ sitzen, und die Tabelle 3 die Umrechnung von $F^a = T^a_{w\,h/2} - \frac{T_u + T_o}{2}$ an der Außenwand auf das zugehörige $F^i = T^i_{w\,h/2} - \frac{T_u + T_o}{2}$ erlaubt, so kann $T_2$ im Rahmen des vorliegenden Näherungsverfahrens berechnet werden:

$$T_2 = F^i \frac{J_0\left(i\pi \frac{r}{h}\right)}{J_0\left(i\pi \frac{a}{h}\right)} \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right). \tag{22}$$

Im Mittelteil der Kammer $0 \leqq \frac{r}{a} \leqq \frac{1}{2}$ ist die Wandstörung nur klein und hängt nur wenig vom Radius ab. Durch Mittelung über den Bereich $0 \leqq \frac{r}{a} \leqq \frac{1}{2}$ erhält man

$$T_2 = 0{,}0357 \cdot F^i \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right) \quad \text{für } h = 8 \text{ cm}$$

$$T_2 = 0{,}0091\, F^i \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right) \quad \text{für } h = 6 \text{ cm}.$$

Mit den experimentell für $F^a$ bzw. $F^i$ benutzten Werten liegen die Wandstörungen in folgender Größenordnung:

$T_2 = 0{,}8 \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right)$ bei hohen Temperaturen bis $1{,}3 \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right)^\circ$ bei tiefen Temperaturen für $h = 8$ cm,

$T_2 = 0{,}18 \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right)$ bei hohen Temperaturen bis $0{,}22 \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right)^\circ$ bei tiefen Temperaturen für $h = 6$ cm.

Die Ausmessung der Temperaturverteilung an der Kühlfläche, wie sie teilweise in Fig. 4 wiedergegeben ist, weist darauf hin, daß die Gl. (21) nur eine sehr grobe Näherung darstellt, und daß die Temperatur an der Stelle $r = a$, $z = h$ nicht $T_o$ ist, wie dieses Gl. (15) und (21) liefert, sondern mehrere Grade darüber liegt. Bei der Fehlerabschätzung wird diesem Umstand Rechnung getragen werden müssen. Das Auffinden der kritischen Übersättigungen vollzieht sich in der gleichen Weise wie in der Einleitung geschildert. Man hat jetzt die genaueren Ausdrücke für $p_1(z)$ und $T(z)$ in die Enveloppenkonstruktion einzuführen.

## Ergebnisse

Der benutzte Methylalkohol war das analysenreine Präparat der Firma Merck, Darmstadt, der Äthylalkohol war „Alkohol absolut" der Bundesmonopolverwaltung für Branntwein, welcher vor Einfüllen in

die Kammer in einer 1,20 m langen Glas-Füllkörperkolonne destilliert wurde. Selbst nach wochenlangem Verbleiben in der Kammer, wobei die Alkohole ständig unter Wasserstoffatmosphäre standen, war eine Veränderung der Meßwerte nicht zu beobachten. Nach längerer Benutzung wurden die Alkohole zur Reinigung in der Glaskolonne destilliert. Auch hiernach zeigte sich keine Veränderung der Meßwerte.

Tabelle 4. *Wertepaare $\vartheta_u$, $\vartheta_o$ für kritische Kammerzustände °C ($\vartheta_u^*$, $\vartheta_o^*$ unkorrigierte Werte)*

| Methanol $h = 6$ cm | | | | | | Methanol $h = 8$ cm | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ |
| + 28 | − 9,1 | − 11,4 | + 22 | − 12,9 | − 16 | + 30 | − 10,5 | − 12,9 | + 26 | − 12,1 | − 15 |
| + 22 | − 15,3 | − 16,2 | + 16 | − 19,3 | − 21,7 | + 24 | − 16,4 | − 18,5 | + 20 | − 18,1 | − 20,6 |
| + 16 | − 21,4 | − 22,9 | + 10 | − 25,7 | − 27,5 | + 18 | − 22,4 | − 24,1 | + 14 | − 24,2 | − 26,3 |
| + 10 | − 27,6 | − 28,8 | + 4 | − 32,0 | − 32,8 | + 12 | − 28,5 | − 29,7 | + 6 | − 32,3 | − 32,7 |
| + 4 | − 34,1 | − 34,4 | − 2 | − 38,2 | − 38,7 | + 6 | − 34,3 | − 34,7 | 0 | − 38,4 | − 38,8 |
| − 1 | − 39,3 | − 39,6 | − 8 | − 44,4 | − 44,7 | + 1 | − 39,7 | − 40,1 | − 7 | − 45,5 | − 45,9 |
| − 4 | − 42,5 | − 42,8 | | | | | | | | | |
| $p_k$ wächst von tiefen nach hohen Temperaturen praktisch linear | | | | | | | | | | | |
| von | | bis | von | | bis | von | | bis | von | | bis |
| 630 | | 750 | 255 | | 325 | 610 | | 730 | 255 | | 325 |
| Äthanol $h = 6$ cm | | | | | | Äthanol $h = 8$ cm | | | | | |
| $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ | $\vartheta_u^*, \vartheta_u$ | $\vartheta_o$ | $\vartheta_o^*$ |
| + 32 | − 7,2 | − 9,3 | + 28 | − 9,4 | − 12 | + 30 | − 12,2 | − 14,0 | + 28 | − 12,2 | − 14,5 |
| + 26 | − 13,4 | − 1,5 | + 22 | − 15,5 | − 17,7 | + 24 | − 18,0 | − 19,6 | + 22 | − 18,0 | − 20,0 |
| + 20 | − 19,5 | − 20,8 | + 16 | − 21,7 | − 23,6 | + 18 | − 24,0 | − 25,1 | + 16 | − 23,9 | − 25,5 |
| + 14 | − 25,6 | − 26,8 | + 10 | − 27,8 | − 29,2 | + 12 | − 29,9 | − 31,0 | + 10 | − 29,9 | − 30,9 |
| + 8 | − 32 | − 32,9 | + 4 | − 34,0 | − 34,5 | + 7 | − 33,3 | − 33,7 | + 4 | − 35,9 | − 36,3 |
| + 2 | − 39 | − 39,2 | − 2 | − 40,1 | − 40,5 | + 4 | − 39,0 | − 39,0 | − 2 | − 42,7 | − 43,0 |
| | | | − 8 | − 46,7 | − 47,0 | | | | − 8 | − 49,6 | − 49,8 |
| $p_k$ wächst von tiefen nach hohen Temperaturen praktisch linear | | | | | | | | | | | |
| von | | bis | von | | bis | von | | bis | von | | bis |
| 645 | | 740 | 269 | | 325 | 650 | | 740 | 265 | | 310 |
| mm Hg | | | | | | | | | | | |

Der verwendete Wasserstoff war Elektrolytwasserstoff aus der Stahlflasche, mit dem ohne weitere Reinigung gemessen wurde.

Die Tabelle 4 gibt die aus allen Messungen nach bereits erfolgter Mittelwertsbildung erhaltenen $\vartheta_o$-Werte, die beim kritischen Kammerzustand zu den jeweiligen $\vartheta_u$-Werten gehören ($\vartheta_o^*$, $\vartheta_u^*$ gemessene unkorrigierte Werte, $\vartheta_u$, $\vartheta_o$ korrigierte Werte).

Die zur Auswertung benutzten Stoffkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

*Tabelle 5*

| Substanz | $D_{12}$ bei 0° C 1 Atm cm²/sec | $\lambda$ cal/cm·sec Grad | $C_p$ cal/Mol Grad | $\varepsilon$ (geschätzt) |
|---|---|---|---|---|
| Methanol | 0,500 | $(0{,}34 + 0{,}0017\vartheta) \cdot 10^{-4}$ | 8,8 | 0,3 |
| Äthanol | 0,377 | $(0{,}33 + 0{,}0017\vartheta) \cdot 10^{-4}$ | 13,7 | 0,3 |
| Wasserstoff | — | $(4{,}12 + 0{,}0112\vartheta) \cdot 10^{-4}$ | — | — |

Die Sättigungsdrucke von Methanol und Äthanol wurden aus T. E. Jordan: "Vapourpressures of Organic Compounds", New York 1954 entnommen.

In der Fig. 7 ist für einige Fälle die nach Gl. (11) berechnete Verteilung des Dampfpartialdruckes $p_1(z)$ aufgezeichnet, in Fig. 8 die dazugehörigen Temperaturverteilungen $T(z)$ nach Gl. (15) bzw. (17) und

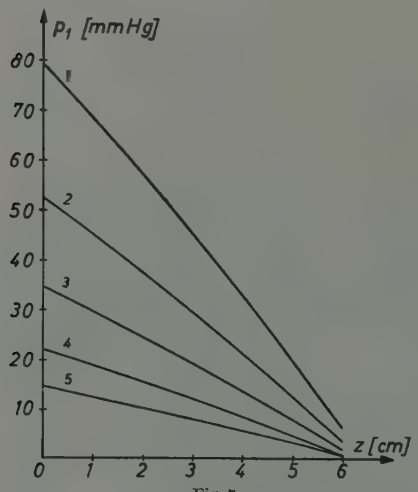



Fig. 7

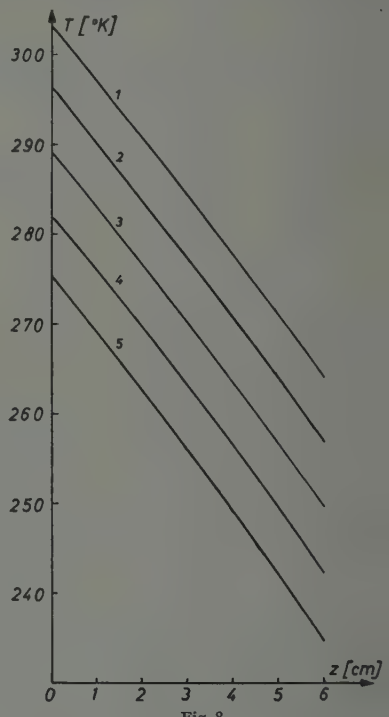



Fig. 8

Fig. 7. Dampfpartialdruckverteilungen für Äthanol bei Kammerdrucken $p_k = 645 \rightarrow 725$ mm für fünf kritische Kammerzustände. Kammerhöhe $h = 6$ cm. Die fünf kritischen Kammerzustände liegen auf der rechten der beiden ausgezogenen Linien der Fig. 6

Fig. 8. Die zu den kritischen Kammerzuständen 1 bis 5 der Fig. 7 gehörigen Temperaturverteilungen

Gl. (22). Man sieht, daß die Kurven sowohl für $p_1(z)$ als auch für $T(z)$ beinahe gerade Linien sind. Dieses Ergebnis steht in einem gewissen Widerspruch zu den Messungen von Morrison und Plain [*21*] sowie von Riezler und Werz [*29*], die eine sehr viel stärkere Abweichung vom linearen Temperaturverlauf gefunden haben. Eine Ursache für diese Abweichung mag darin gesucht werden, daß das Verhältnis Kammer-

radius durch Kammerhöhe bei jenen Autoren in der Gegend von eins lag, während hier (bei $h = 6$ cm) ein solches von $2^1/_2$ vorliegt. Die Gl. (19) lehrt, daß die radiale Temperaturstörung sehr empfindlich von diesem Verhältnis abhängt. Zum anderen ist eventuell die Unsicherheit der Temperaturmessung durch Thermoelemente im übersättigten Raum größer als von den genannten Forschern angenommen wird. Nicht zuletzt aber begünstigen die Kammerformen mit kleinem Verhältnis Radius zu Höhe das Auftreten von Konvektionen sehr, die bei einer „Abwärtskammer" derart wirken, daß das von oben herabsinkende Gas eine zusätzliche Erwärmung verursacht.

Für die Fehlerabschätzung wurden folgende Werte zugrunde gelegt und bei der Berechnung von $S_{krit}$ berücksichtigt:

1. $\vartheta_o$: Eichgenauigkeit der Thermoelemente $\pm 0{,}2°$, dazu aus Messungen von $\Delta^D\vartheta$ (s. Fig. 4) entnommene Radialunbestimmtheit und die Hälfte der in Tabelle 1 verzeichneten Werte.

2. $\vartheta_u$: Eichungenauigkeit der Thermoelemente $\pm 0{,}2°$, Reproduzierbarkeit des kritischen Kammerzustandes $\pm 0{,}5°$, bei Mittelwertsbildung durch gerade Linie $\pm 0{,}3°$, dazu die in Tabelle 2 angegebenen Unsicherheiten.

3. $T_2$: $\left.\begin{matrix}+0{,}2° \\ -0{,}1°\end{matrix}\right\}$ für $h = 6$ cm; $\left.\begin{matrix}+0{,}4° \\ -0{,}2°\end{matrix}\right\}$ für $h = 8$ cm (geschätzt).

Fehler durch ungenaue Kenntnis der Stoffkonstanten können vernachlässigt werden.

In Tabelle 6 und 7 sind als Endergebnis die gefundenen kritischen Übersättigungen eingetragen. Es wurden nur die sich aus den Messungen mit der Kammerhöhe 6 cm ergebenden Werte aufgenommen, da diese sicher gegenüber den mit $h = 8$ cm die zuverlässigeren sind. Die Fig. 9 und 10 geben sämtliche mit den Gl. (11), (15), (17) und (22) gefundenen Übersättigungswerte sowohl für $h = 6$ cm als auch für $h = 8$ cm wieder.

Tabelle 6. *Kritische Übersättigung* $S_{krit}$ *des Methylalkohols bei Abwesenheit von Ionen*

| $T$ | $S_{krit}$ $p_k = 630 \to 750$ mm | $S_{krit}$ $p_k = 255 \to 325$ mm | $S_{krit}$ (theoretisch) $J = 1$ | $S_{krit}$ (theoretisch) $J = \frac{1}{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| 278 | $1{,}82 \pm 0{,}08$ | $1{,}80 \pm 0{,}11$ | 1,72 | 1,71 |
| 273 | $1{,}86 \pm 0{,}08$ | $1{,}84 \pm 0{,}11$ | 1,77 | 1,76 |
| 270 | $1{,}89 \pm 0{,}08$ | $1{,}87 \pm 0{,}11$ | 1,80 | 1,78 |
| 265 | $1{,}96 \pm 0{,}09$ | $1{,}92 \pm 0{,}10$ | 1,86 | 1,84 |
| 260 | $2{,}02 \pm 0{,}09$ | $1{,}98 \pm 0{,}11$ | 1,92 | 1,90 |
| 256 | $2{,}10 \pm 0{,}09$ | $2{,}05 \pm 0{,}11$ | 1,99 | 1,97 |
| 250 | $2{,}26 \pm 0{,}10$ | $2{,}17 \pm 0{,}11$ | 2,09 | 2,06 |
| 244 | $2{,}44 \pm 0{,}11$ | $2{,}30 \pm 0{,}11$ | 2,20 | 2,17 |
| 240 | | $2{,}40 \pm 0{,}12$ | 2,27 | 2,24 |

Tabelle 7. *Kritische Übersättigung $S_{krit}$ des Äthylalkohols bei Abwesenheit von Ionen*

| $T$ | $S_{krit}$ $p_k = 645 \rightarrow 725$ mm | $S_{krit}$ $p_k = 269 \rightarrow 320$ mm | $S_{krit}$ (theoretisch) $J = 1$ | $S_{krit}$ (theoretisch) $J = \frac{1}{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| 280 | $1{,}96 \pm 0{,}08$ | $1{,}88 \pm 0{,}09$ | 2,13 | 2,10 |
| 277 | $2{,}02 \pm 0{,}08$ | $1{,}94 \pm 0{,}09$ | 2,18 | 2,15 |
| 273 | $2{,}10 \pm 0{,}08$ | $2{,}02 \pm 0{,}09$ | 2,25 | 2,22 |
| 270 | $2{,}18 \pm 0{,}09$ | $2{,}10 \pm 0{,}09$ | 2,32 | 2,29 |
| 267 | $2{,}26 \pm 0{,}09$ | $2{,}17 \pm 0{,}09$ | 2,39 | 2,35 |
| 263 | $2{,}39 \pm 0{,}09$ | $2{,}29 \pm 0{,}09$ | 2,48 | 2,44 |
| 260 | $2{,}51 \pm 0{,}10$ | $2{,}38 \pm 0{,}09$ | 2,55 | 2,50 |
| 255 | $2{,}76 \pm 0{,}10$ | $2{,}57 \pm 0{,}10$ | 2,69 | 2,63 |
| 250 | $3{,}06 \pm 0{,}10$ | $2{,}77 \pm 0{,}10$ | 2,85 | 2,79 |
| 245 | | $2{,}99 \pm 0{,}10$ | 3,03 | 2,96 |
| 240 | | $3{,}24 \pm 0{,}10$ | 3,23 | 3,16 |

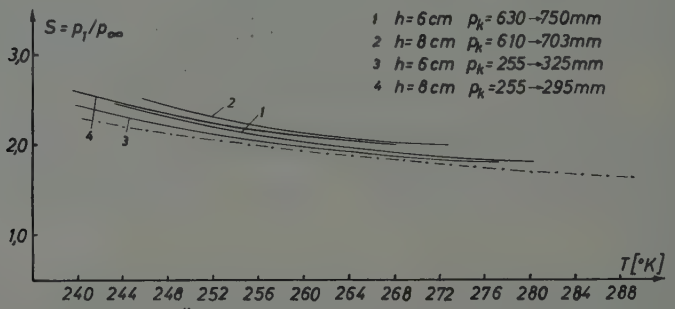



Fig. 9. Gemessene kritische Übersättigungen des Methanols für sämtliche untersuchten Kammerdrucke und Kammerhöhen. Die strichpunktierte Linie ist die nach Gl. (23) für $J = 1$ berechnete kritische Übersättigung

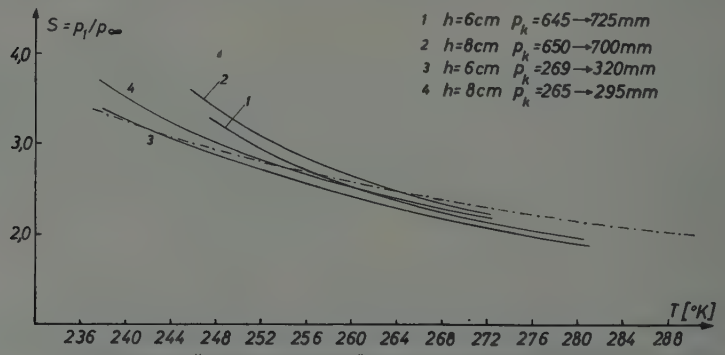



Fig. 10. Gemessene kritische Übersättigungen des Äthanols für sämtliche untersuchten Kammerdrucke und Kammerhöhen. Die strichpunktierte Linie ist die nach Gl. (23) für $J = 1$ berechnete kritische Übersättigung

Darüber hinaus ist in Tabelle 6 und 7 sowie in Fig. 9 und 10 auch die nach der Theorie von Becker und Döring [5] mittels der Formel

$$J = \frac{k_f \sqrt{2}\, N_L^{\frac{2}{3}}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{p_1}{R\,T}\right)^2 \sqrt{\frac{\sigma}{M}}\, V_{fl}\, e^{-\frac{16\pi}{3kR} V_{fl}^2 \left(\frac{\sigma}{T}\right)^3 \frac{1}{(\ln p_1/p_\infty)^2}} \qquad (23)$$

berechnete kritische Übersättigung eingetragen.

In Gl. (23) bedeuten: $J$ = Zahl der wachstumsfähigen Tröpfchen, die pro cm³ und sec gebildet werden, ${}^{k}f$ = Kondensationskoeffizient (wird gleich eins gesetzt). $N_L$ = LOSCHMIDTsche Zahl, $\sigma$ = Oberflächenspannung, $V_{fl}$ = Molvolumen der Flüssigkeit, $k$ = BOLTZMANNsche Konstante. Für die Stoffkonstanten wurden folgende Werte benutzt:

Methanol $M = 32{,}04$

| $T$ | $\sigma$ erg/cm² | $\varrho_{fl}$ g/cm³ |
|---|---|---|
| 290 | 22,95 | 0,79 |
| 273 | 24,45 | 0,81 |
| 256 | 25,95 | 0,83 |
| 240 | 27,35 | 0,84 |

Äthanol $M = 46{,}07$

| $T$ | $\sigma$ erg/cm² | $\varrho_{fl}$ g/cm³ |
|---|---|---|
| 290 | 22,60 | 0,79 |
| 277 | 23,70 | 0,80 |
| 263 | 24,89 | 0,81 |
| 250 | 25,99 | 0,83 |
| 240 | 26,85 | 0,83 |

Setzt man in Gl. (23) $J = 1$, so läßt sich daraus $S_{\text{krit}}$ berechnen. Da die experimentelle Definition der kritischen Übersättigung (Auftreten der ersten Tröpfchen) etwas von der Definition: ein Tröpfchen pro cm³ und sec abweicht, wurde $S_{\text{krit}}$ auch für $J = \frac{1}{10}$ Tröpfchen pro cm³ und sec berechnet.

## Diskussion der Meßergebnisse

Die in Tabelle 6 und 7 zusammengestellten Resultate zeigen, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für beide untersuchten Substanzen befriedigend ist. Zum Vergleich seien die Ergebnisse der Untersuchungen von VOLMER und FLOOD [*34*] und von SCHARRER [*30*] angeführt.

*Tabelle 8*

| | VOLMER und FLOOD | | SCHARRER | |
|---|---|---|---|---|
| | $T$ | $S_{\text{krit}}$ | $T$ | $S_{\text{krit}}$ |
| Methanol | 270 | 3,20 | 291 | 3,55 |
| Äthanol | 273 | 2,34 | 291 | 2,13 |

Während für Äthanol auch die älteren und unter weniger gut definierten Verhältnissen und in Anwesenheit von Ionen durchgeführten Messungen von PŘIBRAM [*25*] und von DONNAN [*9*] (ausgewertet von ANDERSON und FROEMKE [*2*]) im großen und ganzen die gleichen Resultate liefern, wie sie die Theorie voraussagt, liegen die gefundenen kritischen Übersättigungen für Methanol auch hier in beiden Fällen über drei. Allerdings wurden sämtliche Messungen in der Expansionsnebelkammer mit dem Trägergas Luft durchgeführt. Eine Erklärung für diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment steht noch aus.

Wie Fig. 9 und 10 und Tabelle 6 und 7 zeigen, stimmen die gefundenen kritischen Übersättigungen für niedrige und hohe Kammerdrucke innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander überein. Lediglich für tiefere Temperaturen zeigt sich insbesondere für Äthanol eine Verschiedenheit dieser Werte, die die Meßgenauigkeit überschreitet. Da

die Stabilisierung der Kammer um so schlechter wird, je tiefer die Temperaturen sind und je höher der Trägergasdruck ist, befindet sich das System hier bereits in der Nähe des Punktes, an dem die stabile Gasschichtung zusammenbricht. Die Stabilitätsgrenze ist dadurch gegeben, daß $\frac{d\varrho}{dz} = 0$ für $z = h$ wird. Nun liegt es nahe, anzunehmen, daß die durch die geheizten Wände hervorgerufenen Trägergasbewegungen mit schlechter werdender Stabilisierung der Gasschichtung zunehmen. Das scheinbare Auseinanderlaufen der Übersättigungswerte könnte also durch das langsame Einsetzen der Trägergaszirkulation vorgetäuscht werden. Da aber das Divergieren der Werte unabhängig von der Kammerhöhe ist, so läßt sich die Möglichkeit nicht ausschließen, daß die kritische Übersättigung selbst schwach vom Trägergasdruck abhängt.

Nach den Überlegungen auf S. 578 ist es erforderlich, die Unabhängigkeit der gewonnenen Übersättigungen von der benutzten Kammerhöhe zu prüfen. Die Fig. 9 und 10 zeigen, daß die Werte für $h = 8$ cm durchschnittlich etwa 5% über denen für $h = 6$ cm liegen (Meßgenauigkeit 4 bis 6%). Wie bereits erwähnt, wurde die Ausmessung des Temperatursprunges an der Kammerdecke nur für $h = 6$ cm durchgeführt. Nun liegt die Annahme sehr nahe, daß die Größe der Temperaturdifferenz zwischen siedender Flüssigkeit und unterer Metalloberfläche durch die nach Gl. (22) berechnete Störung mitbedingt wird und die Zunahme von $T_2$ eine solche von $\Delta^D\vartheta$ im Gefolge hat. Die absolute Unsicherheit der berechneten Störtemperatur ist für $h = 8$ cm größer als für $h = 6$ cm. Der Unterschied der gefundenen Übersättigungswerte für verschiedene Kammerhöhen ist im wesentlichen unabhängig vom Gesamtkammerdruck $p_k$. Ferner läßt sich rechnerisch zeigen, daß bei Vorhandensein von Trägergasbewegungen die sich ergebenden „scheinbaren" Übersättigungen stark von $p_k$ abhängen müßten, da bei abnehmender Dichte des Gases die Triebkraft der Konvektionen vermindert wird und der Diffusionskoeffizient zunimmt. Auf Grund der Kombination dieser vier Umstände wurde die erzielte Übereinstimmung der Ergebnisse als hinreichende Gewähr dafür angesehen, daß das Trägergas in der Mitte der Kammer nicht mehr an den Zirkulationsbewegungen teilnimmt, also $L_2 = 0$ ist.

Zur weiteren Prüfung der Vorgänge in der Kammer wurde bei Methanol, Kammerdruck $p_k = 630$ mm und den Temperaturwerten $\vartheta_u = -4°$, $\vartheta_o = -42{,}5°$ die Temperatur der Innenwand, die gewöhnlich etwa $+2°$ C betrug, um 10° erniedrigt, wo dann die Wandkondensation einsetzte. Die Temperaturdifferenz $\vartheta_u - \vartheta_o$ fiel dabei um einige $^1/_{10}$ Grad. Die unter diesen neuen Bedingungen berechnete kritische Übersättigung stimmte um weniger als 1% mit der bei stärker beheizter Wand gefundenen überein. Dieses wurde als ein weiterer Hinweis dafür

angesehen, daß die durch die Wandheizung angetriebene Trägergaskonvektion nicht bis in die Mitte der Kammer durchgreift. Beim Äthanol konnte ein entsprechender Versuch bei tiefen Temperaturen und hohen Trägergasdrucken nicht durchgeführt werden, weil die Wandheizung nicht genügend über dem Kondensationspunkt des Dampfes an der Wand lag. Alle anderen Ergebnisse zeigten sich als unabhängig von der Wandheizung.

Um den Störeinfluß der Tröpfchenbildung an den Ionen zu untersuchen, werde folgende Abschätzung gemacht. Es entspricht den physikalischen Gegebenheiten in der Kammer recht gut, wenn man die durch die freiwerdende Kondensationswärme gebildeten Wärmequellen durch den Ausdruck beschreibt:

$$\dot{Q} = \frac{N \cdot v}{V_{fl}} \Lambda \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right),$$

wo $\dot{Q}$ die pro cm³ und sec freiwerdende Wärmemenge und $v = \frac{4\pi r_t^3}{3}$ das Volumen der entstehenden Tröpfchen und $N$ die Zahl der pro cm³ und sec gebildeten Ionen bedeutet. Führt man dieses in die einfachste Form der Wärmeleitungsgleichung ein mit $\lambda = \text{const}$, so hat man

$$-\frac{N v}{V_{fl}} \Lambda \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right) = \lambda \frac{d^2 T}{dz^2}. \tag{24}$$

Integration liefert:

$$T = \frac{4 h^2 \Lambda \varrho_{fl} N}{3 \pi M \lambda} r_t^3 \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right) + K_1 z + K_2 = \delta T + K_1 z + K_2. \tag{25}$$

Die Größe $\delta T$ stellt also die Abweichung vom linearen Verlauf, hervorgerufen durch die Tröpfchenbildung an Ionen, dar. Von gleicher Größenordnung wird auch $\delta T$ bei den wirklich vorliegenden komplizierteren Verhältnissen sein. Verknüpft man in Gl. (25) den Tröpfchenradius unter Benutzung des STOKESschen Gesetzes mit der Fallgeschwindigkeit $u$ der Tröpfchen, so erhält man

$$\delta T = \frac{36 h^2 \Lambda \varrho_{fl}}{\pi M \lambda} \left(\frac{\eta u}{2 g \varrho_{fl}}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot N \cdot \sin\left(\pi \frac{z}{h}\right).$$

Die geschätzte Fallgeschwindigkeit $u$ betrug etwa 10 cm/sec, woraus man bei $z = h/2$ für beide Alkohole bekommt: $\delta T \approx 0{,}1 \cdot N\,°$. Für Luft beträgt die durchschnittliche Neubildung von Ionen 7 bis 10 Ionenpaare im cm³ und pro sec, im Wasserstoff werden es wegen $Z = 1$ etwa $^1/_7$ sein, so daß $N \approx 2{,}5$ wird und man ein $\delta T$ von 0,25° bekäme. Die Bildung von Tröpfchen an Ionen stellt jedoch keinen echt stationären Prozeß dar; obige Rechnung bezieht sich auf den Mittelwert. Innerhalb der Bahnen wird das $\delta T$ wesentlich höher sein, in den Pausen zwischen den Bahnen geht $\delta T$ gegen 0, die Übersättigung nimmt dann maximale Werte an

und die spontanen Tröpfchen werden in Erscheinung treten. Die analoge Betrachtung wie oben auf die Dampfverarmung des Diffusionsstromes angewendet, zeigt, daß hier der resultierende Effekt vernachlässigbar klein ist. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist somit, daß die Kondensation von Tröpfchen eventuell eine Verkleinerung der angegebenen Übersättigungswerte um 1 bis 2% zur Folge hat.

## Literatur

[*1*] Alston, H. H., A. V. Crewe and W. H. Evans: Rev. Sci. Instrum. **25**, 547 (1954). — [*2*] Anderson, E. X., u. J. A. Froemke: Z. phys. Chem., Abt. A **142**, 321 (1929). — [*3*] Barnard, A. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **220**, 132 (1953). — [*4*] Barnard, A. J., and J. R. Atkinson: Nature, Lond. **169**, 170 (1952). — [*5*] Becker, R., u. W. Döring: Ann. Physik (5) **24**, 719 (1935). — [*6*] Chapman and Cowling: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge 1939. — [*7*] Choyke, W., and C. E. Nielsen: Rev. Sci. Instrum. **23**, 307 (1952). — [*8*] Cowan, E. W.: Rev. Sci. Instrum. **21**, 991 (1950). — [*9*] Donnan, F. G.: Phil. Mag. (6) **3**, 305 (1902). — [*10*] Farkas, L.: Z. phys. Chem. **125**, 236 (1927). — [*11*] Farley, F. J. M.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 530 (1952). — [*12*] Fowler, W. B., R. P. Shutt, A. M. Thorndike and W. L. Whittemore: Rev. Sci. Instrum. **25**, 996 (1954). — [*13*] Frenkel, J.: Kinetic Theory of Liquids. Oxford 1946. — [*14*] Harteck, P., u. H. G. Hertz: Naturwiss. **39**, 206 (1952). — [*15*] Kuhrt, F.: Naturwiss. **38**, 281 (1951). — [*16*] Kuhrt, F.: Z. Physik **131**, 205 (1951/52). — [*17*] Langsdorf, A.: Rev. Sci. Instrum. **10**, 91 (1939). — [*18*] Meixner, J.: Ann. Physik (5) **43**, 244 (1943). — [*19*] Miller, D. H., E. C. Fowler and R. P. Shutt: Rev. Sci. Instrum. **22**, 280 (1951). — [*20*] Milojević, A., M. Cerineo and B. Lalovic: Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrich" **3**, 23 (1953). — [*21*] Morrison, H. L., and G. J. Plain: Rev. Sci. Instrum. **23**, 607 (1952). — [*22*] Münyon, E. M., and J. D. Kurbatov: Rev. Sci. Instrum. **23**, 380 (1952). — [*23*] Needels, T. S., and C. E. Nielsen: Rev. Sci. Instrum. **21**, 976 (1950). — [*24*] Nielsen, C. E., T. S. Needels and O. H. Weddle: Rev. Sci. Instrum. **22**, 673 (1951). — [*25*] Přibram, K.: Sitzgsber. kaiserl. Akad. Wiss. Wien **115**, 33 (1906). — [*26*] Prüger, W.: Z. Physik **115**, 202 (1940). — [*27*] Reiss, H.: J. Chem. Phys. **20**, 1216 (1952). — [*28*] Relf, K. E., and W. M. Powell: Rev. Sci. Instrum. **25**, 1182 (1954). — [*29*] Riezler, W., u. R. Werz: Naturwiss. **40**, 138 (1953). — [*30*] Scharrer, L.: Ann. Physik (5) **35**, 619 (1939). — [*31*] Shutt, R. P.: Rev. Sci. Instrum. **22**, 730 (1951). — [*32*] Succi, C., e G. Tagliaferri: Nuovo Cimento **9**, 1092 (1952). — [*33*] Volmer, M.: Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939. — [*34*] Volmer, M., u. H. Flood: Z. phys. Chem., Abt. A **170**, 273 (1934). — [*35*] Volmer, M., u. A. Weber: Z. phys. Chem. **119**, 277 (1926).

Dr. H. G. Hertz, Hamburg 36, Jungiusstr. 9,
Institut für Physikalische Chemie der Universität

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 591—604 (1956)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

# Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. I. Alkalihalogenide

Von

Wilhelm Rühl

Mit 7 Figuren im Text

*(Eingegangen am 19. Oktober 1955)*

Im vorliegenden ersten Abschnitt über röntgenographische Untersuchungen an dünnen abgeschreckt kondensierten Salzschichten wird über die Meßergebnisse an Alkalihalogeniden berichtet. Die Debye-Diagramme sind unmittelbar nach der Entstehung der Schichten bei 20° K und in verschiedenen Stadien der Temperung aufgenommen. Gleich nach der Kondensation findet man verbreiterte Interferenzen. Die Halbwertsbreiten der ersten Linien sind für jeden Stoff einzeln angegeben. Sie betragen 0,4 bis 0,7 Braggsche Winkelgrade. Aus der Linienverbreiterung läßt sich auf eine Mindestkorngröße innerhalb der frisch kondensierten Schichten von 100 bis 200 Å schließen. Doch spielen außerdem auch Verspannungen verschiedener Herkunft eine merkliche Rolle.

Während alle hier untersuchten Alkalisalze aus der Dampfphase bei 20° K in der bei 20° C stabilen Modifikation aufwachsen, läßt sich für Li J eine neue, hexagonale Modifikation finden ($a = 4{,}48$ Å, $c/a = 1{,}62$). Wenigstens die Jodatome sind dabei hexagonal dicht gepackt. Diese Tieftemperaturform von Li J wandelt sich erst in der Nähe von Zimmertemperatur langsam in das stabile NaCl-Gitter um.

## § 1. Einleitung

In den letzten Jahren haben Untersuchungen von Gitterstörungen erhebliche Bedeutung gewonnen. So werden z. B. Einkristalle deformiert und die dabei entstehenden Störungen verschiedenster Art mit Hilfe geeigneter Meßmethoden nachgewiesen[1]. In manchen Fällen gelingt es bereits, quantitative Angaben über die eintretenden Energieänderungen im Gitter zu machen[2]. Für viele Stoffe ist es jedoch schwierig, die bei Zimmertemperatur erzeugten Störungen über die Dauer der Messung zu stabilisieren. Es ist somit oft zweckmäßig, derartige Untersuchungen von Gitterfehlern bei tiefen Temperaturen vorzunehmen.

Die Erzeugung der Gitterstörungen kann auf vielerlei Art geschehen. Man kann von nahezu fehlerfreien Kristallen ausgehen und diese z. B. verformen. Es ist aber auch möglich, die Störungen gleich beim Wachsen der Kristalle durch geeignete Versuchsführung mitentstehen zu lassen. Für viele Stoffe läßt sich das leicht durch Aufdampfen dünner Schichten

[1] Siehe z. B. Boas, W.: Report of 1954 Bristol Conference, "Defects in Crystalline Solids", p. 212.

[2] Bueren, H. G. van: Z. Metallkde. **46**, 272 (1955).

auf eine Unterlage, deren Temperatur sehr niedrig gehalten wird, erreichen. Gerade diese letzte Methode wird seit Jahren von HILSCH und Mitarbeitern angewandt. Sie hat gegenüber anderen Methoden sogar den Vorteil, daß man — genügend tiefe Temperaturen vorausgesetzt — wesentlich stärkere Störungen im Kristallgefüge erzielen und stabilisieren kann. Extrem ungeordnete Schichten entstehen, wenn man mit der Ausgangssubstanz gleichzeitig geeignete Fremdstoffe verdampft.

Die Art der Störungen ist sehr mannigfach. Es wird sich etwa um Gitterlücken, Zwischengitteratome, Versetzungen usw. handeln. Doch sollen im folgenden auch Korngrenzen, Hohlräume, Verspannungen und Kristallitgröße dem Begriff „Störungen" zugeordnet sein. Diese recht unterschiedlichen Störungen werden im allgemeinen zusammenwirken und die physikalischen Eigenschaften der dünnen Schichten bestimmen. Dabei lassen sich meist erhebliche Abweichungen gegenüber dem physikalischen Verhalten ungestörter Schichten beobachten.

So haben HILSCH, BUCKEL und SCHERTEL[3-5] das elektrische Verhalten reiner Metallschichten und von Sn-Schichten mit Fremdzusätzen an Proben, die durch abschreckende Kondensation entstanden sind, genauer verfolgt. Sie konnten zeigen, daß die Höhe der Sprungtemperatur beim Eintritt der Supraleitung durch den Ordnungsgrad der dünnen Schichten wesentlich beeinflußt werden kann. Eine unterhalb 10° K kondensierte Bi-Schicht wird bei 6° K supraleitend, obwohl ungestörte Bi-Kristalle bei den bisher erreichbaren Temperaturen immer normalleitend gefunden werden. Nach BUCKEL und HILSCH handelt es sich bei den während des Wachsens der Schichten erzeugten Störungen um ähnliche Gitterfehler, wie sie durch Kaltverformung zustande kommen.

Bei einigen Metallen können durch abschreckende Kondensation auch ganz anomale Strukturen erzwungen werden. So zeigen nach BUCKEL[6] dünne Schichten von Bi und Ga unmittelbar nach ihrer Kondensation bei 4° K flüssigkeitsähnliche Beugungsdiagramme. Auch kann auf diese Weise eine neue bisher noch unbekannte Modifikation von Ga aufgefunden werden. Strukturuntersuchungen an absichtlich verunreinigten Sn-Schichten (Zusatz z. B. 15 At-% Cu) zeigen ebenfalls flüssigkeitsähnliche Beugungsringe. Solche anomale Strukturen sind bislang an Salzen noch nicht beobachtet worden. Doch ist es FISCHER[7] gelungen, an reinen KJ-Schichten durch Messungen der optischen Absorption ein Maß für die Störenergien aufzufinden. Extreme Störungen

[3] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).
[4] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).
[5] HILSCH, R., u. A. SCHERTEL: Z. Physik (erscheint demnächst).
[6] BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).
[7] FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

kann FISCHER nachweisen, wenn er neben KJ z.B. 10 At-% KF gleichzeitig verdampft. Nach seinen Ergebnissen müßten solche Schichten durchaus amorph entstehen. Diese kurzen Hinweise mögen genügen. Sie zeigen, wie stark gerade bei der abschreckenden Kondensation Störungen im Kristallaufbau der dünnen Schichten eintreten können.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, auf röntgenographischem Weg über den Grad der Unordnung dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter *Salz*schichten einige Aussagen zu gewinnen. Es ist anzunehmen, daß bei gleicher Entstehungstemperatur (20° K) die Schichten verschiedener Salze unterschiedlich gestört sind. Es soll insbesondere gezeigt werden, ob auch an reinen Salzen so völlig anomale Strukturen, wie bei den Elementen Ga und Bi durch abschreckende Kondensation erzwungen werden können. Da über den Bindungszustand der Salze mehr bekannt ist, könnten dann vielleicht Gründe für das Entstehen solcher anomaler Strukturen angegeben werden. So mag etwa die Polarisation für das Kristallisationsvermögen der Salze eine besondere Rolle spielen. Es soll also gerade auf einen eventuellen Zusammenhang zwischen der Stärke der Polarisation und der beim Kondensieren auftretenden Häufigkeit von Gitterstörungen geachtet werden.

Um diese Fragen beantworten zu können, muß eine ganze Reihe von Salzen untersucht werden. Die Versuche seien zunächst beschränkt auf Halogenverbindungen mit einwertigen Metallatomen. In dem hier vorliegenden ersten Teil der Arbeit soll zunächst auf die Alkalihalogenide eingegangen werden. Der später folgende zweite Teil wird sich dann mit Halogeniden von Schwermetallen (Cu, Ag, Tl) zu befassen haben. Erst im Anschluß daran wird eine Beantwortung der Frage über den Einfluß der Polarisation auf das Kristallisationsvermögen bei tiefen Temperaturen möglich sein.

## § 2. Experimentelles zur Herstellung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an dünnen Zinnfilmen ist bereits früher ausführlich über die benutzte Tieftemperaturkamera berichtet worden[8]. Auch bei den jetzt vorgenommenen Messungen dient als Unterlage für die dünnen Salzschichten eine rund 10 $\mu$ dicke Al-Folie. Sie wird im allgemeinen durch Walzen einer 50 $\mu$ dicken Folie hergestellt. Dann sind die DEBYE-SCHERRER-Linien der Al-Unterlage so homogen ausgeleuchtet, daß sie beim Vermessen der Aufnahmen als Eichlinien dienen können. Die rund 3 mm breite Trägerfolie wird vollkommen eben in den Präparathalter eingespannt und hat eine Neigung von 15 bis 20° gegen den Primärstrahl. So sind die Reflexionen in einem

[8] RÜHL, W.: Z. Physik **138**, 121 (1954).

Winkelbereich von 15 bis 25 BRAGGschen Winkelgraden sehr gut fokussiert, falls die Höhe des Eintrittsspaltes etwa 0,8 mm und seine Breite nicht mehr als 0,1 mm beträgt. Weitere Einzelheiten können der oben genannten Arbeit entnommen werden.

Auch die Verdampfungseinrichtung ist dort genau beschrieben. Alle untersuchten reinen Salze werden von einem etwa 2 mm breiten elektrisch geheizten Wolframband aus verdampft. Gemische verschiedener Salze lassen sich leicht mit der Verdampfungseinrichtung nach FISCHER[9] gleichzeitig kondensieren. Chemische Einwirkungen auf das Wolframband sind bei den benutzten Temperaturen (zwischen 300 und 600° C) praktisch ausgeschlossen. Die Substanzmenge wird so bemessen, daß in etwa 5 cm Abstand auf der Unterlagenfolie rund 500 bis 1000 mμ dicke Schichten erzeugt werden können. Dabei darf die Zeitdauer von Beginn bis Ende der Kondensation zwischen etwa einer und fünf Minuten schwanken. Extrem schnelles Verdampfen führt wegen der nicht mehr ausreichenden Wärmeleitung zu grobkristallinen Schichten. Erzeugt man die Schichten sehr langsam, können trotz aller Vorsicht Fremdgasreste mit eingebaut werden und zusätzliche Störungen verursachen.

Vor jedem Versuch wird genügend lange gepumpt, um die vom Film zunächst noch frei werdenden Gasreste zu beseitigen. So ist das Vakuum während des Aufdampfens fast immer besser, als $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Nur bei AgJ steigt der Druck bis etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg an, da sich diese Substanz schon beim Sublimieren merklich zersetzt.

Als Ausgangsstoffe dienen sehr reine Präparate. Zum Teil können Spaltstücke von am hiesigen Institut gezogenen oder käuflichen Einkristallen verwendet werden (NaCl, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, RbJ, TlCl, TlBr). Andere Präparate werden aus analysenreinen Komponenten hergestellt und im Hochvakuum niedergeschmolzen. Es ist besonders bei den hygroskopischen Substanzen streng darauf zu achten, daß sie vor dem Einbringen in die Tieftemperaturkamera kein Wasser mehr aufnehmen.

Aufnahmetechnik: Benutzt wird ein Röntgenapparat mit konstanter Gleichspannung (Mikro 91) der Firma C. H. F. Müller, Hamburg. Die Cu-Strahlung tritt durch eine vakuumdicht an der Kamera aufgelötete Ni-Folie (Dicke rund 15 μ) ein. Mit doppelseitig begossenem DONEO-Film, 25 kV Gleichspannung und 35 mA Röhrenstrom benötigt man je nach dem Streuvermögen des untersuchten Stoffes Belichtungszeiten von etwa 30 min bis zu 2 Std, falls der Eintrittsspalt 0,1 mm breit ist. Um schnelle Umwandlungen verfolgen zu können, darf man den Eintrittsspalt auf etwa 0,4 mm öffnen. Dann genügen im allgemeinen schon Belichtungszeiten von 5 bis 10 min.

[9] FISCHER, F.: l. c. S. 330.

## § 3. Debye-Scherrer-Diagramme von Alkalihalogenidschichten

*a) Substanzen, die bei Zimmertemperatur im NaCl-Typ kristallisieren.* Fig. 1 zeigt zwei charakteristische Aufnahmen von KJ. Diagramm *a* ist direkt nach der Kondensation bei 20° K entstanden. Dann wird die Schicht bis etwa 330° K erwärmt, wieder abgekühlt auf 90° K und gleich Aufnahme *b* angeschlossen. Aus den beiden Diagrammen geht zunächst hervor, daß die frisch kondensierte Schicht bereits bei 20° K das reine Debye-Scherrer-Diagramm des im NaCl-Typ kristallisierenden KJ zeigt. Die Linien der Aufnahme *a* sind jedoch deutlich verbreitert gegenüber den Reflexen an der bereits getemperten Schicht (*b*). Genau das gleiche Verhalten ist aus den Photometerkurven zweier Aufnahmen an einer KCl-Schicht in Fig. 2 ersichtlich. Es sind die beiden ersten intensiven Linien herausgegriffen. [Die (111)-Interferenz tritt wegen des nur wenig verschiedenen Streuvermögens von Kalium und Chlor kaum in Erscheinung.] Die frisch kondensierte Schicht liefert bei *a* stark verbreiterte Reflexe. Als Halbwertsbreite der (002)-Linie werden 0,6, für die (022)-Linie 0,8 Braggsche Winkelgrade gemessen. Nach Temperung bis etwa 330° K findet man Linienbreiten von etwa 0,25 Winkelgraden, also nahezu schon die vorgegebene Apparatebreite von etwa 0,15°.

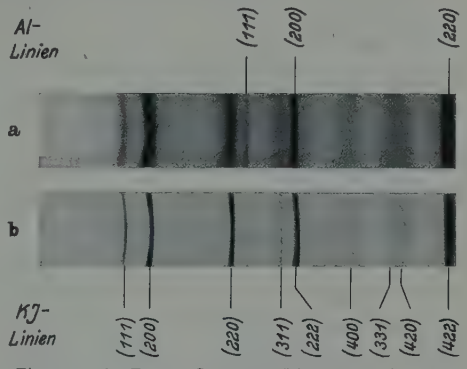



Fig. 1 a u. b. Debye-Scherrer-Diagramme einer bei 20° K kondensierten KJ-Schicht. a Aufgenommen nach der Kondensation bei 20° K; b nach Temperung bis 330° K aufgenommen bei 90° K. Belichtungszeiten: a: 150, b: 75 min

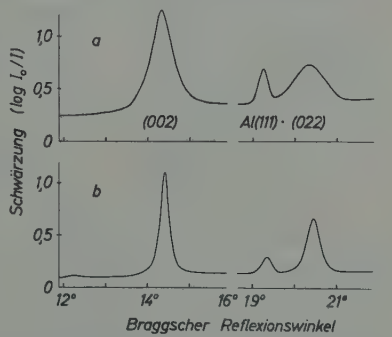



Fig. 2 a u. b. Schwärzungskurven nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten KCl-Schicht. Aufnahmedaten wie bei Fig. 1

In dieser Weise werden eine Reihe von Alkalihalogeniden untersucht. In Tabelle 1 sind sie einzeln aufgeführt. Auf allen diesen Aufnahmen wird bereits bei 20° K das normale, bei Zimmertemperatur stabile NaCl-Gitter festgestellt. Wie bei KJ und KCl sind auch bei diesen Salzen sofort nach der Kondensation bei 20° K die Interferenzen zunächst deutlich verbreitert. Die jeweils an den intensivsten Linien beobachteten Verbreiterungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie

Tabelle 1. *Verbreiterung der (002)- und (022)-Interferenzen von Alkalihalogeniden. Gemessen unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K in* BRAGGschen *Winkelgraden*

| Salz | LiCl | LiBr | NaCl | KCl | KBr | KJ | RbCl | RbBr | RbJ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbreiterung der (002)-Linie: | 0,35 | 0,30 | 0,40 | 0,35 | 0,40 | 0,45 | 0,40 | 0,35 | 0,35 |
| Verbreiterung der (022)-Linie: | — | — | — | 0,60 | 0,60 | 0,60 | — | 0,65 | 0,60 |

sind aus den gemessenen Halbwertsbreiten der Linien unter Abzug der Apparatebreite gewonnen worden. Ersichtlich schwanken die Verbreiterungen der (002)-Linien zwischen 0,30 und 0,45°, während die (022)-Linien einheitlich um etwa 0,60° verbreitert erscheinen*. Da in der Annahme der Apparatebreite eine gewisse Willkür liegt, ist es verständlich, daß gerade die Verbreiterungen der schmäleren (002)-Linien stärkeren Schwankungen unterworfen sind.

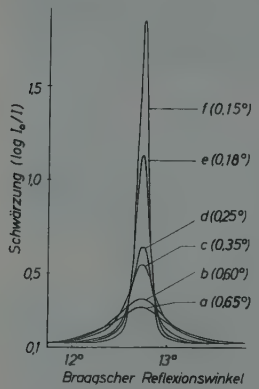



Fig. 3. Schwärzungskurven der (200)-Interferenz von KJ nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten Schicht**. Halbwertsbreite in Klammern beigefügt. Aufnahmetemperaturen: *a* und *b* 20° K, *c* bis *f* 90° K. Vorherige Temperung: *b*: 90° K; *c*: 170° K; *d*: 290° K; *e*: 370° K; *f*: 15 Std bei 290° K

Es kann zusammenfassend für diese neun Stoffe festgestellt werden: Sie verhalten sich bei der Kondensation bei 20° K röntgenographisch gesehen recht gleichartig. Die mittlere Verbreiterung der (002)-Interferenzen beträgt rund 0,4°. Die mittlere Verbreiterung der (022)-Interferenzen wird zu etwa 0,6° gefunden. Eine Abweichung von dem Gittertyp, der bei 20° C stabil ist, wird nicht beobachtet.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen einmal das Verhalten der Schichten bei 20° K sofort nach dem Kondensieren und dann gleich nach erfolgter Temperung bis etwa 330° K. Wenigstens für das Beispiel KJ soll nun noch das Verhalten einer solchen Schicht in verschiedenen Stadien der Temperung vorgeführt werden. Hierzu seien die Photometerkurven der (200)-Interferenz in Fig. 3 gezeigt. Nähere Einzelheiten über Aufnahmetemperatur usw. sind der Satzbeschriftung zu entnehmen. Die Kurve *a* wird wieder gleich nach der Kondensation bei 20° K erhalten, ihre Linienbreite beträgt 0,65°. Wird die Schicht bis 90° K getempert, findet man die Linienform *b*. Die Linienbreite hat nur

* Bei manchen Substanzen fallen die (022)-Linien nahe zusammen mit Interferenzen der Al-Unterlage oder sie sind sehr intensitätsarm, deshalb sind bei vier Salzen diese Werte nicht genannt.

** Zum besseren Vergleich ist die geringe Abweichung der Linien *a* bis *c* von ihrer Lage bei *f* nicht mitberücksichtigt.

unwesentlich abgenommen, doch die Intensität ist bereits angestiegen. Erst beim Aufwärmen bis etwa 170° K (*c*) geht die Linienbreite sehr stark zurück (0,35°). Gleichzeitig damit erhöht sich die Intensität im Maximum fast auf den doppelten Wert. Weiteres Tempern bis Zimmertemperatur (*d*) führt zu noch schmälerer und höherer Linie. Die Kurve *e* zeigt die Interferenz nach dem Erwärmen bis 370° K. Die Intensität im Maximum ist wieder sehr stark angestiegen, doch kann durch einfaches Stehenlassen der Schicht über 15 Std bei 20° C und offener Kamera erst die Apparatebreite erreicht werden (*f*).

Es findet bei dieser KJ-Schicht offensichtlich beim Aufwärmen bis 90° K bereits eine geringe Änderung der Linienform statt. Bedeutend wirksamer ist der Schritt bis 170° K. Weiteres Tempern bis etwa 100° C hat noch lange nicht soviel Einfluß, wie längeres Stehen unter Normalbedingungen. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß hierbei gerade die Anwesenheit von geringsten Mengen Wassers große Bedeutung besitzt.

Es soll abschließend noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß im Falle des KJ also bereits von sehr niederen Temperaturen an (90° K) eine ständige Abnahme der Linienbreite beobachtet werden kann. Wie später gezeigt werden soll, steht dieser Befund im Gegensatz zu den Ergebnissen an CsJ und CuCl bzw. CuBr.

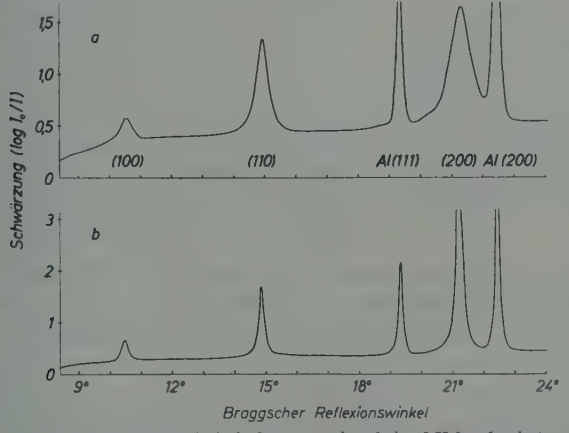



Fig. 4 a u. b. Schwärzungskurven nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten CsBr-Schicht (Ordinatenmaßstäbe verschieden!). Belichtungszeiten je 70 min

*b) Substanzen, die bei Zimmertemperatur im CsCl-Typ kristallisieren.* Es liegt die Vermutung nahe, daß für die vorliegenden Untersuchungen der Gittertyp der verschiedenen Stoffe eine gewisse Rolle spielt. Deshalb soll in diesem Abschnitt über einige Ergebnisse an Alkalihalogeniden, die normalerweise im CsCl-Typ kristallisieren, berichtet werden. Zur Untersuchung gelangen CsCl, CsBr und CsJ. In Fig. 4 sind die

Tabelle 2. *Verbreiterung der (110)- und (200)-Interferenzen von Caesiumhalogeniden. Gemessen unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K in* BRAGGschen *Winkelgraden*

| Salz | CsCl | CsBr | CsJ |
|---|---|---|---|
| Verbreiterung der (110)-Interferenz: | 0,25 | 0,30 | 0,25 |
| Verbreiterung der (200)-Interferenz: | — | 0,65 | — |

Photometerkurven zweier charakteristischer Diagramme von CsBr gezeigt. Bild *a* entsteht wieder unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K. Vor Aufnahme *b* wird die Schicht bis 330° K erwärmt. Offensichtlich wächst CsBr bei 20° K aus der Dampfphase in der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation. In der Reproduktion sind schon bei *a* alle Linien zu sehen. Beim Erwärmen bis 330° K geht die Linienbreite sehr stark zurück.

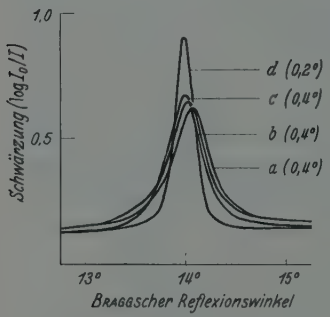



Fig. 5. Schwärzungskurven der (110)-Interferenz von CsJ. Nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten Schicht. Halbwertsbreite in Klammern beigefügt. Aufnahmetemperaturen: *a* 20° K, *b* bis *d* 90° K; vorherige Temperung: *b* 90°, *c* 180°, *d* 330° K. Zum besseren Vergleich ist die geringe Verschiebung der Linien *a* bis *c* nicht mitgezeichnet

Dieses Verhalten kann bei allen drei Caesiumhalogeniden beobachtet werden. Bei der Kondensation entsteht gleich das bei Zimmertemperatur bekannte CsCl-Gitter, die DEBYE-Reflexe sind lediglich verbreitert. Die gemessenen Verbreiterungen sind in Tabelle 2 für die beiden ersten intensivsten Interferenzen einzeln aufgeführt. Die Verbreiterung der (110)-Linie beträgt im Mittel 0,25 BRAGGsche Winkelgrade, während die (200)-Interferenz bei CsBr um 0,65° verbreitert ist.

Es soll auch hier wenigstens an einem Beispiel die Linienbreite bei stufenweiser Erwärmung der Schicht näher betrachtet werden. Fig. 5 zeigt dies für die (110)-Interferenz von CsJ. Die Kurve *a* veranschaulicht den gefundenen Schwärzungsverlauf gleich nach der Kondensation bei 20° K. Die Linienbreite beträgt hier rund 0,40°. Nach Temperung bis 90° K erhält man den Verlauf *b*, nach weiterem Erwärmen bis etwa 180° K wird Kurve *c* gemessen. Die Linienbreite hat sich bisher noch nicht verändert. Auch bei *c* können 0,4° festgestellt werden. Erst bei weiterem Tempern bis 330° K verringert sich die Halbwertsbreite auf 0,2° und die Intensität im Maximum wächst an. Dieses Ergebnis bleibt nicht auf die hervorgehobene Interferenz beschränkt. Es ist ebenso an den drei folgenden Linien zu beobachten: (200), (211), (220). Da Cs und J nahezu gleiches Streuvermögen besitzen, sind die übrigen Linien in diesem Winkelbereich praktisch ausgelöscht. Im Vergleich mit der

großen Abnahme der Halbwertsbreite scheint die Intensität im Maximum bei *d* weniger angestiegen zu sein. Dies ist auf eine oberhalb 180° K zusätzlich eintretende Orientierung der Kristallite zurückzuführen. Die Intensität der (200)-Linie ist beträchtlich angestiegen. Die Kristallite liegen jetzt bevorzugt mit den (200)-Ebenen parallel zur Unterlage.

An Hand der Fig. 5 sei auf einen Befund hingewiesen, der auch schon bei den Untersuchungen an dünnen Zinnfilmen beobachtet werden konnte. Die Lage der Linien verändert sich mit fortschreitendem Tempern. Bei großen Halbwertsbreiten liegt das Maximum bei größeren Reflexionswinkeln. Erst wenn die Linien ihre normale Lage nahezu erreicht haben — im Falle des CsJ bei 180° K —, nimmt die Halbwertsbreite bei weiterem Tempern stark ab. Im Beispiel des CsJ beträgt die Verschiebung beim Tempern von 90° K bis 180° K z.B. 0,05°. Noch etwas stärker ist der Effekt bei CuBr zu finden. Bei den oben genannten Alkalihalogeniden sind die Interferenzen weniger verlagert. An früher untersuchten Sn-Schichten werden die Verschiebungen bereits zum größten Teil zwischen 20° und 90° K rückgängig gemacht. Wenn auch dieses Ergebnis durch viele Aufnahmen an verschiedenen Stoffen bestätigt werden konnte, muß doch zur Erlangung quantitativer Aussagen die Genauigkeit der Meßanordnung gesteigert werden.

Zusammenfassend darf schon jetzt festgestellt werden, daß sich die untersuchten Cs-Halogenide im wesentlichen genauso verhalten, wie die oben besprochenen Alkalihalogenide mit NaCl-Struktur. Die Linien sind etwa im gleichen Maße verbreitert. Bei allen diesen Stoffen wird gleich nach Kondensation bei 20° K das normale, bei 20° C stabile Gitter gefunden. Man darf aber gerade diese letzte Aussage nicht ohne weiteres auf bisher noch nicht untersuchte Alkalisalze übertragen. Gerade dies soll für LiJ im folgenden Abschnitt berichtet werden.

*c) Eine neue Tieftemperaturmodifikation von LiJ.* Dampft man wasserfreies LiJ auf eine Unterlage, deren Temperatur bei 20° K gehalten wird, so liefert diese Schicht gleich nach der Kondensation bei 20° K das Röntgendiagramm *a* der Fig. 6. Die zum Teil sehr intensiven Linien können nicht dem NaCl-Typ zugeschrieben werden. Erwärmt man diese Schicht bis etwa 330° K, so erhält man nach abermaligem Abkühlen bis 90° K das Diagramm *b*. Erst wenn die Schicht längere Zeit (im vorliegenden Versuch einen Tag) unter Vakuum bei 20° C getempert wird, findet man Teilbild *c*. Die Interferenzen des Bildes *c* lassen sich eindeutig dem LiJ mit NaCl-Struktur zuordnen. In Teilbild *b* sind diese Linien alle ebenfalls schon vertreten. Daneben finden sich aber noch die Reflexionen der Aufnahme *a*. Sie sind jedoch, verglichen mit ihrer Breite in Diagramm *a*, wesentlich schärfer geworden. Aus den vorliegenden Aufnahmen muß der Schluß gezogen werden, daß LiJ

beim Kondensieren bei 20° K in einer bisher noch nicht bekannten Modifikation entstehen kann.

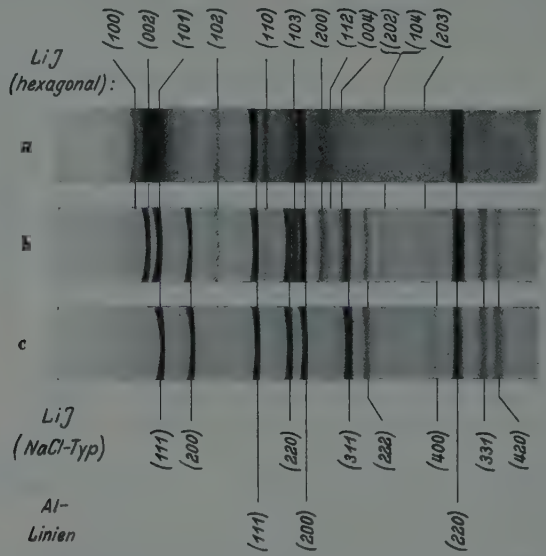



Fig. 6 a—c. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 20° K kondensierten LiJ-Schicht. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K; b nach Temperung bis 330° K aufgenommen bei 90° K; c 15 Std bei Zimmertemperatur getempert, aufgenommen bei 90° K

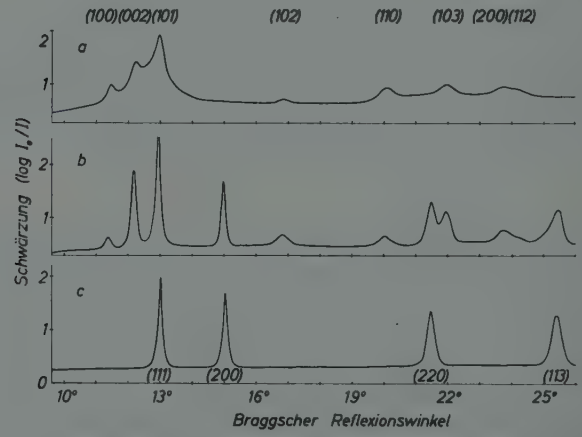



Fig. 7 a—c. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 6 an einer LiJ-Schicht

Die Photometerkurven zu den Diagrammen von Fig. 6 sind in Fig. 7 wiedergegeben*. Sie gestatten die Reflexionswinkel wenigstens

* Der Übersichtlichkeit halber sind die Al-Linien der Unterlage nicht mitgezeichnet. Sie dienen jedoch als Eichlinien zur Messung der Reflexionswinkel.

für die ersten sechs Interferenzen der neuen Struktur genau anzugeben. Das Ergebnis einer solchen Vermessung zeigt Tabelle 3. In Spalte 3 sind die Reflexionswinkel nach Kurve *7a*, in Spalte 5 die Reflexionswinkel nach *7b* verzeichnet. Mit Hilfe der HULLschen Kurven kann man versuchen, die Linien zu indizieren. Gute Übereinstimmung läßt sich nur für ein hexagonales Gitter mit einem *c/a* Verhältnis von etwa 1,62 erreichen. Ausgelöscht sind die Linien (001), (003) und (111). Dies stimmt überein mit den Auslöschungsregeln für hexagonal dichte Kugelpackungen. Da für die Intensität der Linien praktisch nur die

Tabelle 3. *Lage der Interferenzen bei der hexagonalen Modifikation von LiJ nach den Aufnahmen von Fig. 6a und 6b*

($\vartheta$ = BRAGGscher Reflexionswinkel, $c$ = ber. Länge der hex. $c$-Achse)

| Intensität bel.Einheiten | $(h\,k\,l)$ | $\vartheta_{(a)}$ (Grad) | $c_{(a)}$ (Å) | $\vartheta_{(b)}$ (Grad) | $c_{(b)}$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | (100) | 11,45 | 7,30 | 11,40 | 7,33 |
| 15 | (002) | 12,25 | 7,26 | 12,20 | 7,28 |
| 20 | (101) | 12,98 | 7,31 | 12,95 | 7,32 |
| 1 | (102) | 16,87 | 7,29 | 16,85 | 7,30 |
| 3 | (110) | 20,12 | 7,31 | 20,06 | 7,33 |
| 3 | (103) | 22,0 | 7,27 | 21,98 | 7,28 |
| 2 | (200) | 23,77 | 7,2 | 23,76 | 7,2 |
| 1 | (112) | — | — | 24,2 | 7,2 |
| | (004) | — | — | 25,4 | 7,2 |

stark streuenden Jodatome verantwortlich sind, kann zunächst nur auf hexagonale Kugelpackung der J-Atome geschlossen werden. Mit Hilfe der gut meßbaren (100)- und (002)-Interferenzen findet man ein *c/a* Verhältnis von 1,62. Berechnet man mit diesem Achsenverhältnis aus der Lage der einzelnen Interferenzen die Länge der *c*-Achse, so gelangt man zu den in Spalte 4 bzw. 6 der Tabelle 3 angegebenen Werten. Spalte 4 bezieht sich auf Aufnahme *a*, Spalte 6 auf die Aufnahme *b* der bereits getemperten Schicht. Die berechneten Achsenlängen stimmen danach gut miteinander überein.

An dieser Stelle seien bereits einige Bemerkungen zur Tieftemperaturmodifikation von LiJ eingefügt. Durch Wahl einer geeigneten Unterlage ist es SCHULZ[10] gelungen, alle Chloride, Bromide und Jodide von Cs und Tl beim Aufdampfen bei Zimmertemperatur im NaCl-Typ zu erhalten. Dabei wird durch die völlig saubere Oberfläche der Unterlage dem aufgedampften Stoff die Struktur gerade dieser Unterlage aufgezwungen. Bei den vorliegenden Ergebnissen an LiJ scheint diese Erklärung nicht möglich, da sich beim Abkühlen des Präparatträgers

[10] SCHULZ, L. G.: Acta crystallogr. **4**, 487 (1951).

auf 20° K noch Restgas und eventuell vorhandene Dämpfe an der Oberfläche der Schichtträgerfolie niederschlagen können. Nach Elektronenbeugungsaufnahmen von BUCKEL liefert diese Fremdschicht röntgenamorphe Interferenzringe. Die Unterlage wird demnach für die gefundene neue LiJ-Modifikation nicht verantwortlich sein.

Vom rein geometrischen Gesichtspunkt aus sollte für Radienverhältnisse ($R_{\text{Kation}}/R_{\text{Anion}}$) zwischen 0,41 und 0,22 das Zinkblende- (ZnS) bzw. Wurtzitgitter (ZnO) stabil sein. Es wird dabei nur angenommen, die verschieden geladenen Ionen hätten das Bestreben, die Struktur zu bilden, bei der sie möglichst kurzen Abstand zueinander besitzen. Nach Berechnungen von BORN und MAYER[11] liegt das Grenzverhältnis zwischen NaCl-Typ und ZnS- bzw. ZnO-Typ erst bei 0,33. Für LiJ findet man ein Radienverhältnis von etwa 0,35. Es liegt daher die Vermutung nahe, die Tieftemperaturmodifikation von LiJ kristallisiere im Wurtzittyp. Da nach BORN und MAYER die Gitterenergien der NaCl- und der ZnO-Struktur für ein Radienverhältnis von 0,35 nahezu gleich sind, ist die sehr langsam erfolgende Umwandlung in das NaCl-Gitter verständlich. Das Entstehen der Wurtzitstruktur bei der hier angewandten Kondensation auf kalter Unterlage kann vielleicht durch die Polarisation der Moleküle und die hiermit verbundene starke Verkürzung der Atomabstände in der Dampfphase begünstigt werden. Die kürzesten Abstände verschieden geladener Ionen lassen sich aus den Gitterkonstanten ermitteln. Für die hexagonale Modifikation von LiJ erhält man bei 90° K

$$d\,(\text{LiJ})_{\text{hex}} = 2{,}74\ \text{Å}$$

gegenüber einem Ionenabstand bei der NaCl-Struktur von etwa 2,96 Å. Für LiJ-Moleküle ist der Ionenabstand noch nicht ermittelt. Doch kann er nach vielen Messungen anderer Alkalihalogenide[12] nicht größer als 2,7 Å sein.

Es darf an Hand der vorliegenden Meßergebnisse nicht entschieden werden, ob die hexagonale Modifikation des LiJ wirklich dem ZnO-Typ angehört. Vor kurzem veröffentlichte Überlegungen von KREBS[13] sprechen sogar dagegen. Aus Gründen der elektrischen Neutralität kann man jedoch annehmen, daß in jeder Elementarzelle zwei Moleküle LiJ vorhanden sind. Dann läßt sich aus den Kantenlängen die röntgenographische Dichte bei 90° K berechnen. Sie beträgt:

$$\varrho_{\text{hex}} = 3{,}5_1\ \text{g/cm}^3$$

gegenüber einer Dichte von LiJ in NaCl-Struktur bei 20° C von

$$\varrho_{\text{kub}} = 4{,}12\ \text{g/cm}^3.$$

---

[11] BORN, M., u. J. E. MAYER: Z. Physik **75**, 15 (1932).
[12] ALLEN, P. W., u. L. E. SUTTON: Acta crystallogr. **3**, 46 (1950).
[13] KREBS, H.: Naturwiss. **40**, 291 (1953).

Dieser Dichteunterschied entspricht etwa den Unterschieden, die Schulz[14] bei seinen erzwungenen Strukturen in Aufdampfschichten feststellen konnte.

Es seien kurz die Befunde an LiJ-Aufnahmen zusammengefaßt. Kondensation bei 20° K kann zu einer neuen Modifikation von LiJ führen. Die Umwandlung in das bekannte NaCl-Gitter tritt in der Nähe von Zimmertemperatur nur langsam ein. Bei dieser Tieftemperaturmodifikation ist das Jod-Teilgitter hexagonal dicht gepackt. Die Abmessungen der Elementarzelle bei 90° K sind:

$$a = 4{,}48\ \text{Å}, \qquad c/a = 1{,}62.$$

Die röntgenographische Dichte beträgt: $\varrho_{\text{hex}} = 3{,}5_1\ \text{g/cm}^3$. Wie bei den oben besprochenen Alkalisalzen findet man auch hier gleich nach der Kondensation breite Linien. [Die Halbwertsbreite der (101)-Interferenz beträgt z.B. 0,5°.] Nach Erwärmen bis 330° K sind die Linien des hexagonalen *und* des gleichzeitig vorhandenen kubischen Gitters sehr scharf (Apparatebreite).

### § 4. Zur Deutung der Meßergebnisse

Bei allen hier untersuchten Stoffen zeigen die Röntgenaufnahmen unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K verbreiterte Interferenzen. Die Verbreiterung beträgt für die erste meßbare Linie jeweils zwischen etwa 0,25 und 0,40°. Im Sinne der Einleitung darf diese Verbreiterung als ein Maß für die Störungen im Aufbau der dünnen Salzschichten angesehen werden. Es kann an Hand der vorliegenden Messungen keine Unterscheidung der vorhandenen Störungsarten versucht werden. Man darf jedoch schließen, daß die Kristallkörner zunächst bei der Entstehung der Schicht noch verhältnismäßig klein sind. Berechnet man, ohne etwaige Spannungen innerhalb der Kristallite zu berücksichtigen aus der Linienverbreiterung die Korngröße, so bekommt man im Mittel Werte zwischen 100 und 200 Å. Das sind rund 20 bis 40 Kantenlängen. Nach Erwärmen bis 330° K liegen die Korndurchmesser in der Größenordnung der Schichtdicke.

Bei CsBr ist es möglich, die (100)-Interferenz in erster und zweiter Ordnung gleichzeitig zu messen. Während die (100)-Linie eine Verbreiterung um 0,3° aufweist, erscheint die (200)-Linie um etwa 0,6° verbreitert. Falls die gefundenen Linienbreiten nur durch die Korngröße bedingt wären, sollten beide Ordnungen nahezu gleiche Verbreiterung zeigen. Der gemessene Unterschied liegt weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Es darf somit angenommen werden, daß innere Verspannungen der Kristallkörner bei diesen aufgedampften Schichten sicher eine Rolle spielen.

[14] Schulz, L. G.: l. c.

Die Ursache für die Verspannungen kann sehr verschiedener Natur sein. Bei der hier angewandten Entstehungsart der Schichten z.B. müssen die im Molekül stark verkürzten Atomabstände beim Kristallisieren um etwa den Faktor 1,1 erhöht werden. Dies ist erst nach Ausbildung einer gewissen Umgebung voll möglich. Demnach ist es leicht denkbar, daß kleine kohärente Bereiche von angrenzenden Nachbarkristalliten umschlossen werden, ehe ihre Gitterkonstante den normalen Wert erreicht hat. Diese Verspannungen bleiben dann zunächst eingefroren. Sind in den Körnern zusätzlich noch Gitterfehler vorhanden, etwa Doppellücken, Mehrfachlücken oder Versetzungen, die Kristallite also sehr locker gebaut, so wäre im Mittel eine stärkere Verspannung denkbar. Im Falle des CsJ ist oben gezeigt, daß beim Tempern zunächst die Linienbreite erhalten bleibt, die Interferenzen aber in ihre normale Lage rücken. Das würde bedeuten, daß in diesem Beispiel zuerst im wesentlichen die eben genannten Gitterfehler und Verspannungen innerhalb der Körner beseitigt werden, erst dann tritt lebhafte Rekristallisation ein.

Die angegebenen Korngrößen bedeuten nur einen ganz groben Mindestwert. An vielen Photometerkurven können weit auslaufende Füße der Interferenzen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß zwischen den größeren Körnern innerhalb der Schicht noch eine erhebliche Menge feinster Kristallite verteilt liegt. Eine erhöhte Schwärzung des Untergrundes zwischen den Linien ist außerdem besonders gut an der Aufnahme von LiJ gleich nach der Kondensation zu erkennen. Auch für diesen Befund können Störungen innerhalb der Körner, Korngrenzen oder quasiamorphe Beimengungen verantwortlich sein.

Das Beispiel LiJ zeigt eindeutig, daß auch bei reinen Salzen, ähnlich wie im Falle des Ga, durch abschreckende Kondensation neue, bisher noch unbekannte Modifikationen erzwungen werden können. Daß es auch bei reinen Salzen möglich ist, durch abschreckende Kondensation völlig röntgenamorphe Schichten zu erzeugen, soll später an mehreren Schwermetallhalogeniden gezeigt werden.

Ich darf an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. Hilsch für die Anregung und die stete Förderung dieser Arbeit herzlichen Dank aussprechen. Herrn Dozent Dr. W. Buckel gebührt aufrichtiger Dank für wertvolle Diskussionen. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei bestens gedankt für die Bereitstellung der Röntgenapparatur.

Dr. W. Rühl, Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 605—622 (1956)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

# Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. II. Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag und Tl

Von

Wilhelm Rühl

Mit 18 Figuren im Text

*(Eingegangen am 19. Oktober 1955)*

Der vorliegende zweite Teil über röntgenographische Untersuchungen an dünnen, abgeschreckt kondensierten Salzschichten befaßt sich mit den Meßergebnissen an Halogeniden der Schwermetalle Cu, Ag und Tl. Auch in dieser Arbeit sind die Debye-Diagramme unmittelbar nach der Entstehung der Schichten bei 20° K und in verschiedenen Stadien der Temperung aufgenommen. Die Ergebnisse an CuCl, AgCl und AgBr entsprechen im wesentlichen den Befunden an Alkalihalogeniden: Die Interferenzen sind gleich nach der Kondensation schwach verbreitert (Halbwertsbreite 0,5 bis 0,7 Braggsche Winkelgrade, nur bei AgBr etwa 1°). Im Gegensatz hierzu zeigen die Diagramme von CuJ, AgJ, TlCl, TlBr und TlJ unmittelbar nach der Entstehung der Schicht bei 20° K flüssigkeitsähnliche Beugungsringe (Halbwertsbreite 2 bis 4°). Ein Zusammenhang mit den bekannten Kristallinterferenzen ist bei den Tl-Halogeniden nicht zu erkennen. Während sich bei CuJ und AgJ — wahrscheinlich von Störungen durch Dissoziationsprodukte bedingt — im Verlauf des Temperns nur allmählich Kristalle bilden, kristallisieren die Tl-Salzschichten spontan bei einer bestimmten, charakteristischen Temperatur. Aus den Messungen kann ein Zusammenhang des Kristallisationsvermögens aus der Dampfphase bei tiefen Temperaturen mit der Polarisation der Moleküle aufgefunden werden. Danach fördert vorhandene Polarisation die Entstehung von Störungen in den abgeschreckt kondensierten Schichten. Starke Polarisation kann sogar zu quasiamorphen Schichten führen.

## § 1. Einleitung

Wie bereits in der Einleitung zum vorangegangenen ersten Abschnitt dieser Untersuchungen (Alkalihalogenide)[1] ausführlich dargelegt worden ist, soll mit den vorliegenden Arbeiten versucht werden, auf röntgenographischem Wege einige Aussagen über Gitterstörungen in dünnen aufgedampften Salzschichten zu gewinnen. Die wichtigsten experimentellen Befunde an Alkalihalogeniden seien an dieser Stelle kurz wiederholt. Die Debye-Diagramme zeigen alle die gleichen Merkmale. Ihre Linien sind unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K verbreitert. Die Verbreiterung beträgt für die ersten Interferenzen etwa

[1] Rühl, W.: Z. Physik **143**, 591 (1956).

das zwei- bis fünffache der Apparatebreite (0,15 BRAGGsche Winkelgrade). Während alle untersuchten Alkalisalze bei 20° K aus der Dampfphase in der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation aufwachsen, findet man für LiJ unter diesen Entstehungsbedingungen eine neue, hexagonale Modifikation ($a = 4{,}48$ Å, $c/a = 1{,}62$). In allen Fällen deuten die erhöhten Linienbreiten auf Störungen des Kristallgefüges hin. Neben geringer Korngröße spielen auch Verspannungen verschiedener Art eine merkliche Rolle.

Im folgenden zweiten Abschnitt der Untersuchungen sollen die Halogenide einiger Schwermetalle (Cu, Ag, Tl) näher betrachtet werden. Bei diesen Verbindungen ist ein stärkerer Einfluß der Polarisation zu erwarten.

Über experimentelle Einzelheiten ist bereits in den vorangegangenen Arbeiten berichtet worden. Die Herstellung der gestörten Schichten geschieht auch hier durch abschreckende Kondensation. Dabei weist die Al-Unterlage im allgemeinen eine Temperatur von 20° K auf.

## § 2. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Cu- und Ag-Halogenidschichten

*a) Kupferhalogenide.* Untersucht man CuCl- oder CuBr-Schichten unmittelbar nach ihrer Kondensation bei 20° K, so erhält man im wesentlichen Röntgendiagramme, wie sie ausführlich bereits für die Alkalihalogenide besprochen worden sind. Die Linien sind merklich verbreitert. Die gemessene Verbreiterung der (111)-Interferenzen beträgt z.B. etwa 0,4 BRAGGsche Winkelgrade. In Fig. 1 sind die Photometerkurven der (111)-Linie von CuBr in verschiedenen Stadien der Temperung gezeigt. Kurve *a* wird gleich nach der Kondensation bei 20° K erhalten. Die Halbwertsbreite beträgt rund 0,6°. Man findet jedoch eine unsymmetrische Verbreiterung der Reflexionen nach größeren Beugungswinkeln hin. Beim weiteren Tempern bis 90° K (Kurve *b*) und 170° K (Kurve *c*) verändert sich die Form der Linien nur unwesentlich, die Linienbreite bleibt erhalten, obwohl die Intensität im Maximum leicht ansteigt. Erst beim Erwärmen bis 250° K verringert sich die Halbwertsbreite auf 0,4°. An beiden Seiten der Linien findet man immer noch stark verbreiterte Flanken. Sie vermitteln den Eindruck, als sei eine

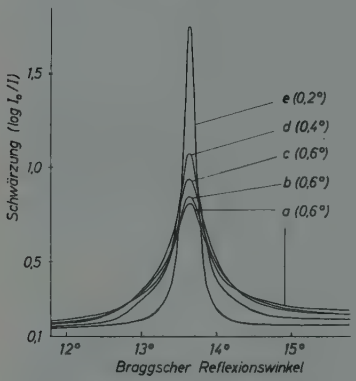



Fig. 1. Schwärzungskurven der (111)-Interferenz von CuBr. Nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten Schicht. Halbwertsbreite in Klammern beigefügt; *a* gemessen nach der Kondensation bei 20° K, alle weiteren Aufnahmen bei 90° K. Vorherige Temperung: *b*: 90°, *c*: 170°, *d*: 250°, *e*: 330° K

verhältnismäßig scharfe Linie einer viel stärker verbreiterten Interferenz überlagert. Erst bei weiterem Tempern bis 330° K werden diese anormalen Verbreiterungen am Fuß der Linie beseitigt, die Intensität im Maximum steigt stark an, und die Halbwertsbreite sinkt auf 0,2° ab.

Während bei den Alkalihalogeniden die Interferenzen einer Gaussschen Glockenkurve vergleichbar waren, sind bei den beiden Cu-Halogeniden die Linien unsymmetrisch verbreitert. Es zeigt sich ein deutlicher Ausläufer nach größeren Beugungswinkeln hin. Die Reflexe sind außerdem im unteren Teil anormal breit.

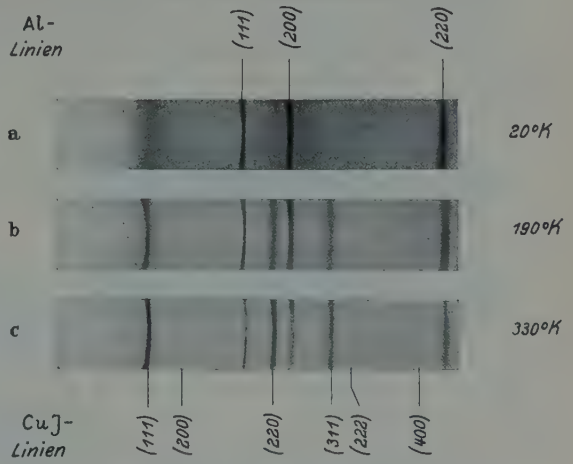



Fig. 2 a—c. Debye-Scherrer-Diagramme einer bei 20° K kondensierten CuJ-Schicht. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K, b, c bei 90° K. Belichtungszeiten: a: 90, b: 60, c: 30 min

Bei CuJ findet man ein wesentlich anderes Verhalten. Fig. 2 zeigt eine charakteristische Aufnahmereihe. Gleich nach der Kondensation liefert die Schicht im Röntgendiagramm lediglich zwei sehr breite Schwärzungsmaxima (*a*). Sie bleiben beim Aufwärmen bis 90° K erhalten. Weiteres Tempern bis etwa 190° K führt zu Diagramm *b*. Die Maxima sind zum größten Teil verschwunden. An ihre Stelle treten verhältnismäßig scharfe Interferenzen, die dem Zinkblendegitter von CuJ zuzuordnen sind. Diese Linien werden beim Erwärmen bis 330° K noch schärfer und intensiver (*c*).

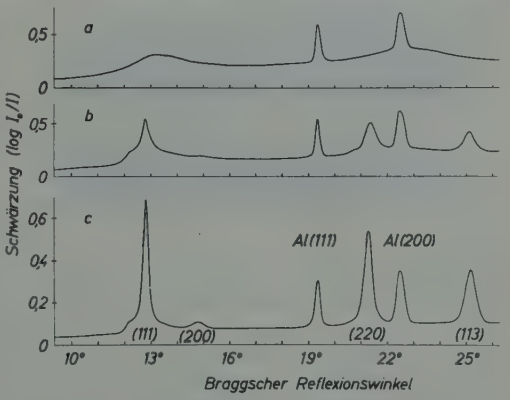



Fig. 3 a—c. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 2 an einer CuJ-Schicht. Ordinatenmaßstab bei c zur Korrektur der kürzeren Belichtungszeit entsprechend erhöht

Aus den Photometerkurven in Fig. 3 erkennt man, daß das erste breite Maximum bei *a* um etwa 0,5° gegenüber der (111)-Linie zu größeren Beugungswinkeln hin verlagert liegt. Um etwa 1° im Mittel verschoben gegen (220) findet man das zweite breite Maximum. Auch

nach dem Tempern bis 330° K ist der Fuß besonders bei der (111)-Linie noch stark verbreitert.

*b) Silberhalogenide.* In Fig. 4 sind die DEBYE-Diagramme von AgCl gezeigt. Teilbild 4a ist gleich nach der Entstehung der Schicht bei

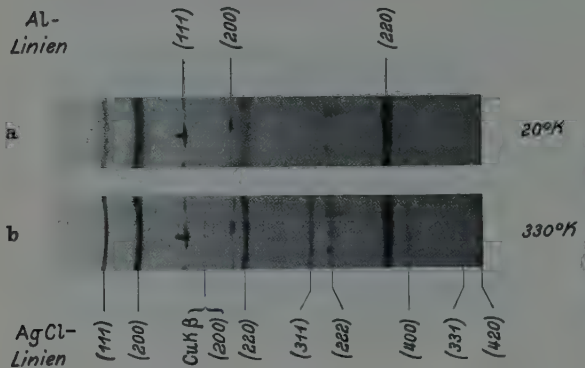



Fig. 4 a u. b

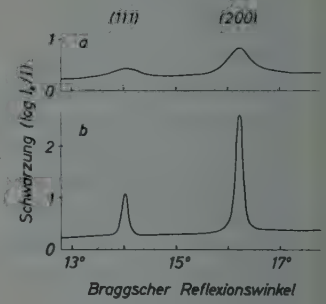



Fig. 5 a u. b

Fig. 4 a u. b. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 20° K kondensierten AgCl-Schicht. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K; b nach Temperung bis 330° K aufgenommen bei 90° K

Fig. 5 a u. b. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 4 für die AgCl-Interferenzen (111) und (200)

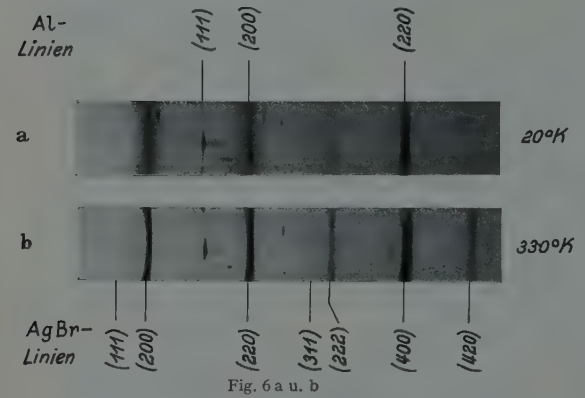



Fig. 6 a u. b

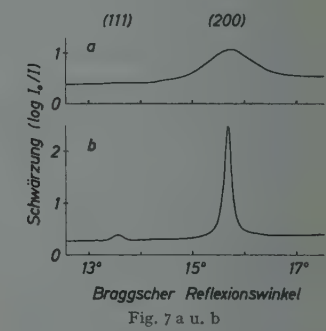



Fig. 7 a u. b

Fig. 6 a u. b. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 20° K kondensierten AgBr-Schicht. Aufnahmedaten wie bei Fig. 4

Fig. 7 a u. b. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 6 für die AgBr-Interferenzen (111) und (200)

20° K erhalten. In Fig. 5a ist die zugehörige Photometerkurve für die ersten beiden AgCl-Interferenzen dargestellt. Vor Aufnahme b wird die Schicht bis etwa 330° K getempert. Nach den wiedergegebenen Diagrammen verhalten sich AgCl-Schichten ebenso, wie die bereits ausführlich behandelten Alkalihalogenidschichten. Die Halbwertsbreite der (200)-Interferenz beträgt z. B. 0,5°. Schon bei 20° K sind die Linien des

NaCl-Typs von AgCl in symmetrischer Form an der erwarteten Lage zu finden.

Diese Aufnahmen an AgCl seien verglichen mit den Aufnahmen von Fig. 6, die an AgBr-Schichten bei denselben Temperaturen und Entstehungsbedingungen erhalten werden. Bei Diagramm *a* ist schon aus der Reproduktion deutlich erkennbar, daß die Interferenzen des AgBr wesentlich breiter sind, als die entsprechenden Interferenzen von AgCl. Aus den Photometerkurven von Fig. 7 liest man für die (200)-Linie eine Halbwertsbreite von

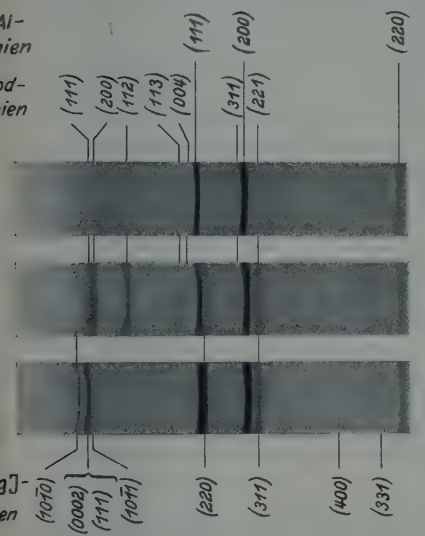



Fig. 8 a—c

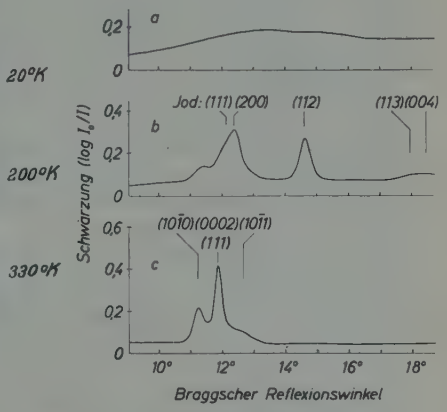



Fig. 9 a—c

Fig. 8 a—c. Debye-Scherrer-Diagramme einer bei 20° K kondensierten AgJ-Schicht. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K, b, c bei 90° K

Fig. 9 a—c. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 8 an einer AgJ-Schicht

rund einem Grad ab. Doch sind alle Linien des Diagrammes *a* eindeutig der bekannten NaCl-Struktur des AgBr zuzuordnen. Die Linienform ist durchaus vergleichbar mit der Form der AgCl-Interferenzen. (Einige Reflexe sind wegen des höheren Streuvermögens der Br-Atome intensitätsärmer.)

Die Untersuchungen sollen durch Aufnahmen an AgJ (Fig. 8) vervollständigt werden. Unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K wird Teilbild 8a gefunden. Es sind neben den scharfen Al-Interferenzen nur noch zwei außerordentlich breite Schwärzungsmaxima erkennbar. Auch beim Tempern bis 90° K verändert sich dieses Bild nicht. An der Photometerkurve in Fig. 9a mißt man für das erste Maximum eine Halbwertsbreite von etwa 4°. Erwärmt man diese Schicht dann bis etwa 200° K, wird Teilbild 8b gemessen (Photometerkurve 9b). Es treten einige schwach verbreiterte Linien auf. Nur wenige davon können

dem Wurtzittyp von AgJ entsprechen. Bei keiner der bekannten AgJ-Strukturen darf die starke Linie bei etwa 14,7° vorkommen. Erwärmt man diese Schicht nun weiter, bis etwa 330° K, wird Diagramm 8c gefunden. Die darauf sichtbaren Linien gehören den beiden bekannten Strukturtypen von AgJ an.

Es erhebt sich die Frage, wie die auf Teilbild 8b auftretenden zusätzlichen Interferenzen erklärbar sind. Bekannt ist, daß sich AgJ beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bereits stark zersetzt. Wenn auch bei den vorliegenden Untersuchungen das AgJ vorsichtig absublimiert wird, bleibt immer ein Rest metallischen Silbers in der Wolframwanne zurück. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, die Linien auf Bild b seien zum Teil kristallinem Jod zuzuschreiben. Fig. 9b zeigt die Lage der Jodinterferenzen[2] unter Zugrundelegung einer geringen allseitigen Gitterkontraktion. Sie stimmen auffallend gut mit der Lage der beobachteten Reflexionen überein. Auch die relativen Intensitäten entsprechen den Erwartungen. Zweifellos kristallisiert demnach in der bei 20° K röntgenamorph entstandenen Schicht zwischen 90 und 200° K der Hauptteil des Jodüberschusses getrennt neben dem AgJ. Beim weiteren Tempern sublimieren die Jodkriställchen*, das AgJ rekristallisiert und man erhält das reine AgJ-Diagramm von Fig. 8d. Wie zu erwarten, scheint auch bei diesen Versuchen bei Anwesenheit von Jodüberschuß AgJ zunächst hauptsächlich im Wurtzittyp zu wachsen[3] [z.B. $(10\bar{1}0)$-Reflexion bei Fig. 9b].

Abschließend seien die Ergebnisse an den Silberhalogeniden kurz zusammengefaßt. Während sich AgCl genauso verhält, wie die rein heteropolar gebundenen Alkalihalogenide, sind bei AgBr die DEBYE-Reflexe unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K schon etwa doppelt so stark verbreitert. Die Linienform ist bei beiden Salzen völlig symmetrisch. AgJ entsteht durch Sublimieren bei 20° K röntgenamorph. Das erste Schwärzungsmaximum ist dabei erstaunlich breit. Beim Tempern treten bei 200° K neben schwachen Reflexen von AgJ-Kristalliten Jodlinien in Erscheinung. Weiteres Erwärmen führt zu gut kristallinen AgJ-Schichten. Dabei lassen sich Linien beider bekannter Gittertypen des AgJ nachweisen.

---

* Nur beim Erwärmen einer AgJ-Schicht steigt der Druck innerhalb der Kamera in der Nähe von etwa 250° K bis über $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg an, obwohl er sonst um $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg gemessen wird. Hier macht sich die Sublimation des Jodüberschusses bemerkbar.

[2] HARRIS, B. M., E. MACK u. F. C. BLAKE: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1583 (1928).

[3] KOLKMEIJER, N. H., u. J. W. A. VAN HENGEL: Z. Kristallogr., Abt. A **88**, 317 (1934).

## § 3. Zur Diskussion der Meßergebnisse an dünnen Schichten von Cu- und Ag-Halogeniden

Vernachlässigt man eventuelle Spannungen innerhalb der Kristallite, kann man auch in Schichten von CuCl, CuBr und AgCl Korndurchmesser von mindestens 100 bis 200 Å feststellen. Im Gegensatz zu den Befunden an Alkalihalogeniden weichen bei CuCl und CuBr die (111)-Linien besonders deutlich von der Form einer Gaussschen Glockenkurve ab. Die Linien sind unsymmetrisch. Dies kann auf unterschiedliche Korngröße innerhalb der Schicht zurückgeführt werden. Große Kristallkörner liefern den schmalen und hohen Mittelteil der Photometerkurven und sind für die gemessene Linienbreite im wesentlichen verantwortlich. Eine erhebliche Menge daneben vorliegender kleiner Kristallite streut die Intensität auf größeren Winkelbereich und baut damit die erhöhten Flanken des Reflexes auf. Diese sehr kleinen Körner (mittlerer Durchmesser 30 bis 40 Å) können durch Oberflächenspannung allseitig kontrahiert werden[4]. Das führt zu hauptsächlicher Streuung nach größeren Beugungswinkeln hin und damit zu der beobachteten Unsymmetrie der Linien.

Während gewöhnlich die Halbwertsbreite im Verlauf des Temperns abnimmt, erhöht sie sich sogar bei einigen Aufnahmen an CuCl und CuBr überraschenderweise beim Erwärmen der Schicht von 20° K bis 90° K [gemessen an der (111)-Linie]. Dabei tritt aber der zu größeren Beugungswinkeln hin verbreiterte Fuß merklich zurück. Das spricht dafür, daß kleinste Körner zwischen 20 und 90° K schon rekristallisieren. Sie haben bei 90° K immer noch nicht den Ordnungsgrad und die Größe der Kristallite erreicht, die für die bei 20° K gemessene Halbwertsbreite hauptsächlich verantwortlich sind. Doch fällt die von ihnen jetzt gestreute Strahlung bereits auf die Flanken der betrachteten Linie, erhöht dort die Intensität und kann so zu einer zusätzlichen Vergrößerung der Halbwertsbreite führen. Demnach sollten die Schichten von CuCl und CuBr gleich nach ihrer Entstehung bei 20° K eine mittlere Korngröße von etwa 200 Å bevorzugt enthalten. Daneben findet sich aber noch vielleicht ein Drittel des Schichtvolumens ausgefüllt mit kleinsten Kristalliten (Durchmesser 30 bis 40 Å).

Der oft deutlich abgesetzte Fuß der (111)-Linie zu kleineren Beugungswinkeln hin kann vielleicht auf unvollständigen bereichsweisen Übergang zum Wurtzittypus hindeuten. (Es würde sich um die $(10\bar{1}0)$-Interferenz handeln.) Gerade dieser Fuß der (111)-Linie kann schwach auch noch nach erfolgter Temperung bis 330° K nachgewiesen werden.

---

[4] Boswell, F. W. C.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **64**, 465 (1951), s. auch voranstehende Arbeit (dieses Heft, S. 604).

(Längeres Tempern bei Zimmertemperatur führt zu einer chemischen Umsetzung mit der Al-Unterlage.)

Es kann prinzipiell nicht ausgeschlossen bleiben, daß bereits bei der Entstehung der CuBr- und CuCl-Schichten blättchenförmige Kristallite parallel den (111)-Ebenen wachsen. Auch so würde eine unsymmetrische Verbreiterung gerade der (111)-Interferenzen verständlich sein.

Bei AgBr ist die Halbwertsbreite der Interferenzen wesentlich größer als bei allen Alkalihalogeniden und den eben behandelten Cu-Salzen. Es kann aber gerade bei AgBr schon eine geringe Zersetzung in metallisches Ag und gasförmiges $Br_2$ beim Schmelzen beobachtet werden. Geringere Mengen von $Br_2$ kondensieren mit auf die Schicht und behindern das Kornwachstum. So wäre die große Linienbreite nicht verwunderlich.

Alle bis jetzt besprochenen Stoffe zeigen immerhin noch kristallinen Aufbau. Ganz anders verhält sich CuJ. Auch bei vorsichtigem Verdampfen entstehen bei 20° K röntgenamorphe Schichten. Die Lage der Schwärzungsmaxima deutet auf engen Zusammenhang mit den ersten beiden Interferenzen des Zinkblendetyps hin. Nach genaueren Untersuchungen beginnen solche Schichten etwa bei 170° K zu kristallisieren. Der Kristallisationsvorgang erstreckt sich aber über einen sehr weiten Temperaturbereich. Das steht im Gegensatz zu Ergebnissen an röntgenamorphen Thalliumhalogenidschichten. Es kann jedoch auch an geschmolzenem CuJ im Vakuum merkliche Zersetzung in metallisches Kupfer und gasförmiges Brom festgestellt werden. Das spielt sicher für die vorliegenden Befunde eine Rolle.

Noch stärker beobachtet man das Zersetzen der Ausgangssubstanz bei der Entstehung der AgJ-Schichten. Es sprechen aber Gründe dafür, daß auch reines AgJ an sich bereits röntgenamorphe Schichten bilden kann. Die Schwärzungsmaxima sind durch den großen Überschuß an freiem Jod noch mehr verbreitert. Die vorhandenen Jodbeimengungen behindern das Kristallisieren des AgJ. Es ist auch nach dem Erwärmen der Schicht bis 330° K noch lange nicht abgeschlossen.

Aus allen bisher geschilderten Versuchen an Salzen zeichnet sich bereits eine Abhängigkeit des Kristallisationsvermögens bei tiefen Temperaturen von der Reinheit der Ionenbindung ab. Dieser Gedanke soll anschließend an einen Bericht über Messungen an Tl-Halogenidschichten ausführlich besprochen werden.

### § 4. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von Thalliumhalogenidschichten

Zwei charakteristische Aufnahmen an TlCl sind in Fig. 10 dargestellt. Bild 10a entsteht gleich nach der Kondensation der Schicht bei 20° K. Man erkennt drei breite Schwärzungsmaxima. Nach Erwärmen der

Schicht bis etwa 110° K wird Bild 10b gemessen. Es sind bereits alle Interferenzen der stabilen TlCl-Modifikation (CsCl-Typ) vorhanden. Besonders an den hinteren Linien ist eine deutliche Struktur erkennbar. Sie bestehen nur noch aus einzelnen intensiven Punkten.

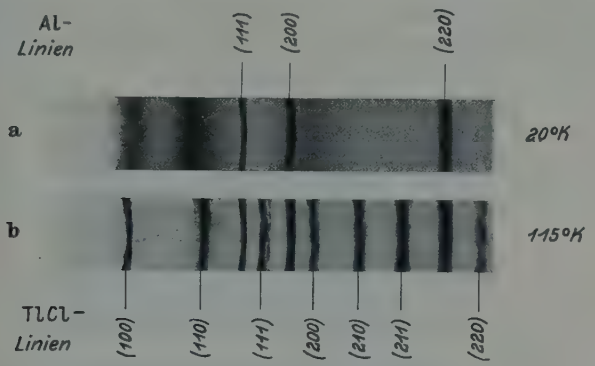



Fig. 10 a u. b. Debye-Scherrer-Diagramme einer bei 20° K kondensierten TlCl-Schicht. a Nach der Entstehung, b nach Temperung bis etwa 115° K aufgenommen bei 20° K. Belichtungszeiten je 1½ Std

Die flüssigkeitsähnlichen Schwärzungsmaxima weisen nach den Photometerkurven der Fig. 11 eine Breite von jeweils rund 2,5°, 3° und 4° auf. Ein Zusammenhang ihrer Lage mit der Lage von TlCl-

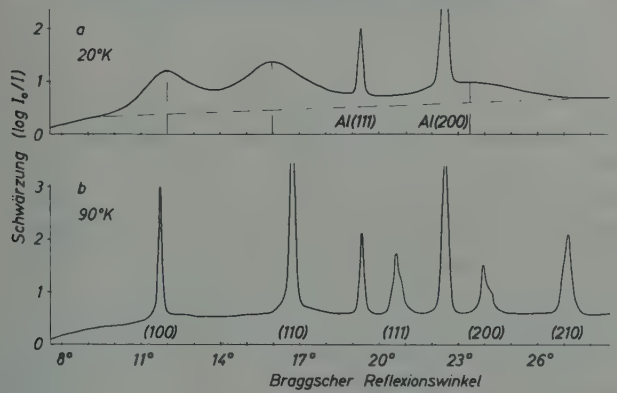



Fig. 11 a u. b. Schwärzungskurven zu den Aufnahmen nach Fig. 10 an einer TlCl-Schicht

Interferenzen der CsCl-Struktur besteht nicht. Während das erste Schwärzungsmaximum gegenüber der (100)-Linie nach größeren Beugungswinkeln hin verschoben liegt, findet man das zweite Maximum gegenüber (110) gerade zu kleineren Winkeln hin verlagert.

Der Übergang vom röntgenamorphen Zustand der Schicht (Teilbild 11a) zum kristallinen (Teilbild 11b) findet in sehr engem Temperaturbereich statt. Das sei für das Beispiel TlBr in Fig. 12 genauer

gezeigt. Die Schicht ist bei 20° K entstanden. Wie bei TlCl finden sich zunächst flüssigkeitsähnliche Beugungsringe, die ähnlich wie bei TlCl zu den ersten Kristallinterferenzen verschoben liegen. Diagramm 12a wird bei 100° K erhalten. Bei 105° K (Bild 12b) ist bereits ein kleiner Teil der Schicht kristallisiert. Weiteres Erwärmen bis 110° K führt zu Bild 12c. Während bei 105° K in der Schicht noch ein röntgenamorpher

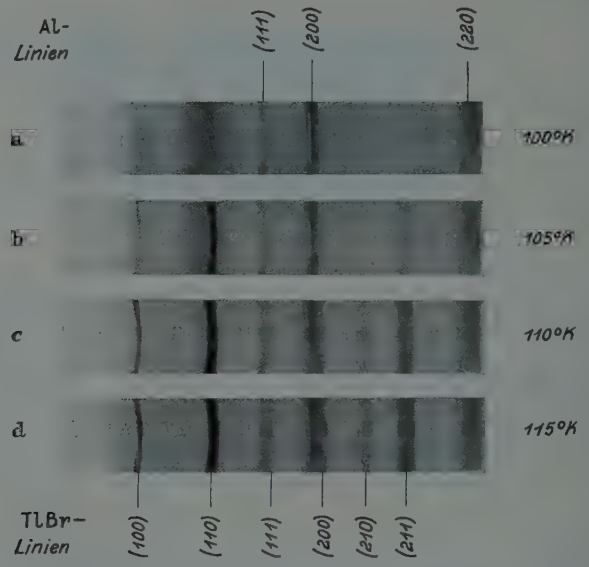



Fig. 12 a—d. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 20° K kondensierten TlBr-Schicht. Aufnahmetemperaturen angemerkt. Belichtungszeiten je 10 min

Anteil nachgewiesen werden kann, ist er bei 110° K schon völlig verschwunden. Von 115° K an (Bild 12d) verändert sich das Röntgendiagramm beim weiteren Erwärmen nicht mehr.

Wie diese Aufnahmen zeigen, wird die röntgenamorphe TlBr-Schicht zwischen 100 und 110° K kristallin. Bei 115° K lassen sich bereits extrem große Kristallkörner nachweisen. Es können aber schon beim ersten Kristallisieren (hier Aufnahme 12b) einzelne Interferenzpunkte festgestellt werden. Der Kristallisationsvorgang muß demnach an einigen Stellen ganz plötzlich einsetzen und gleich weite Bereiche erfassen. Ähnliche Meßreihen an TlCl-Schichten bringen dasselbe Ergebnis. Die TlCl-Schichten kristallisieren gleichfalls ganz plötzlich zwischen 100 und 110° K*.

* Bei diesen Aufnahmen wird der Eintrittsspalt bis etwa 0,4 mm geöffnet. Dann genügen Belichtungszeiten von 5 bis 10 min. Natürlich leidet dadurch die Abbildung der Linien besonders nach großen Beugungswinkeln hin.

Fig. 13 zeigt die Photometerkurven von zwei Aufnahmen an einer TlJ-Schicht. Bild 13a entsteht wieder unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K. Während bei TlCl und TlBr im Bereich zwischen 8 und 15 Winkelgraden jeweils zwei flüssigkeitsähnliche Interferenzmaxima beobachtet werden, findet man bei TlJ an dieser Stelle immer nur einen breiten Interferenzring. Er liegt, verglichen mit der Aufnahme der getemperten Schicht (13b), zwischen zwei Liniengruppen der Kristallinterferenzen des orthorhombischen TlJ[5]. Seine Halbwertsbreite beträgt etwa 3°.

An Hand der Fig. 14 sei der Verlauf des Kristallisierens in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Die Schicht entsteht wieder

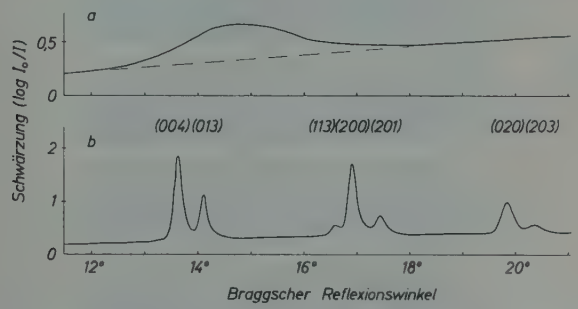



Fig. 13 a u. b. TlJ-Schwärzungskurven des vorderen Winkelbereiches nach Aufnahmen an einer bei 20° K kondensierten Schicht. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K, b nach Temperung bis 330° K aufgenommen bei 80° K

bei 20° K aus der Dampfphase (Fig. 14a). Erwärmt man die Schicht bis 131° K, so sind praktisch noch keine Veränderungen des Beugungsbildes feststellbar (Fig. 14b). Auf der bei 137° K entstandenen Aufnahme sind gerade schon die stärksten TlJ-Kristallinterferenzen zu erkennen. Nach weiterem Tempern bis 145° K sind bereits alle Linien sichtbar (d). Ihre Intensität steigt bis 150° K bzw. 155° K noch zusehends an (e bzw. f). Auf Diagramm g, aufgenommen bei 168° K, ist neben den Linien des orthorhombischen TlJ-Typs noch ein Reflex bei etwa 15° deutlich sichtbar. Er verschwindet durch weiteres Erwärmen bis Zimmertemperatur (h). Eventuell vorhandenes überschüssiges Jod kann diese Linie nicht erklären. Gegen eine solche Annahme spricht außerdem auch das während der ganzen Aufnahmereihe beobachtete einwandfreie Vakuum. Doch liegt gerade an der Stelle der fraglichen Linie die (110)-Interferenz der kubischen TlJ-Modifikation. Es wäre denkbar, daß beim Kristallisieren der Schicht ein geringer Anteil kubisches TlJ entsteht, der bei Zimmertemperatur in die dort stabile

[5] Helmholz, L.: Z. Kristallogr. **95**, 129 (1936).

orthorhombische Modifikation umwandelt*. Von dieser Frage wird jedoch das Hauptergebnis dieser Versuche nicht berührt: Eine röntgenamorphe TlJ-Schicht kristallisiert bei stetigem Erwärmen von 20° K beginnend erst zwischen 135 und 150° K. Der Übergang zum gut

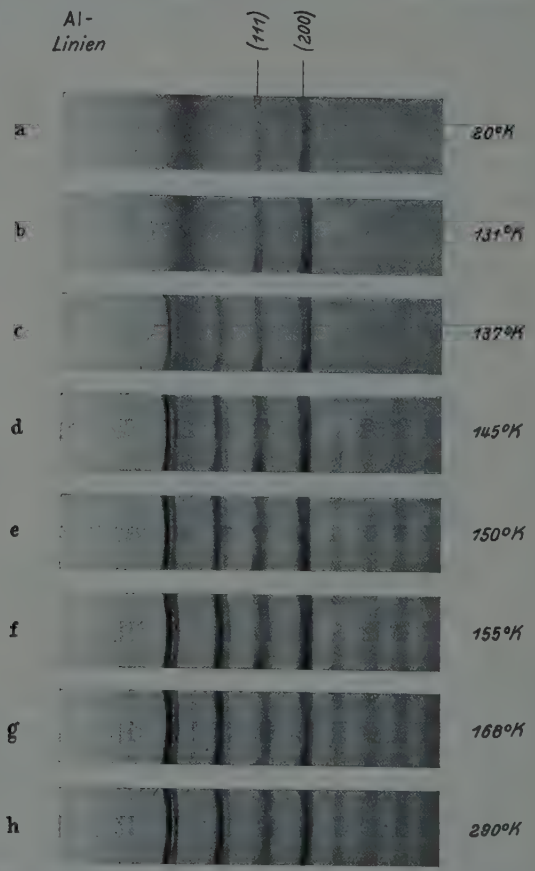



Fig. 14 a—h. DEBYE-SCHERRER-Diagramme von bei 20° K kondensiertem TlJ. Aufnahmetemperaturen angemerkt

kristallinen Zustand erfolgt etwa ebenso scharf wie bei den anderen beiden Tl-Halogeniden.

In dem folgenden Versuch an TlCl soll gezeigt werden, wie Verunreinigungen das Kristallisieren einer röntgenamorphen TlCl-Schicht beeinflussen können. Es wird hierzu nach der Methode von FISCHER[6]

* Die kubische Modifikation besitzt eine größere Dichte, als die orthorhombische, ist also unter erhöhtem Druck stabiler.

[6] FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

ein feines Gemenge von TlCl mit 10 At-% NaCl gleichzeitig bei 20° K kondensiert. Das Ergebnis einer DEBYE-Aufnahme unmittelbar nach der Entstehung dieser Schicht zeigt Fig. 15a. Es sind die bereits bekannten röntgenamorphen Beugungsringe des TlCl zu sehen. Erwärmt man die Schicht bis ungefähr 160° K, können bereits Kristallinterferenzen des TlCl beobachtet werden (Fig. 15b). Ihre Intensität wächst aber beim weiteren Tempern bis 260° K und 340° K stetig an. Im Gegensatz

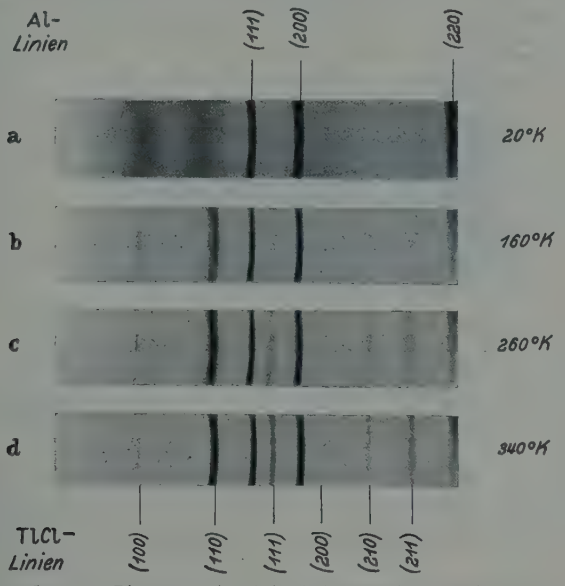



Fig. 15 a—d. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 20° K kondensierten Schicht TlCl + 10 At-% NaCl. a Nach der Entstehung aufgenommen bei 20° K, b—d bei 90° K. Vorherige Temperung angemerkt. Belichtungszeiten a 90 min, b—d je 25 min

zu reinen Schichten kristallisiert das verunreinigte TlCl also in einem sehr weiten Temperaturintervall. Auch bei 340° K sind auf der Aufnahme noch keine punktförmigen Reflexe von großen Einkristallkörnern zu finden, wie es früher schon immer bei 115° K der Fall war. Natürlich ist es nicht verwunderlich, daß Verunreinigungen das Wachsen der Kristallite stark behindern.

Alle bisher untersuchten Schichten sind bei 20° K erzeugt worden. Es soll im folgenden Abschnitt auf Messungen eingegangen werden, bei denen die Temperatur des Schichtträgers während des Aufdampfens 60 °K bzw. 90° K beträgt.

In Fig. 16 ist das Diagramm a unmittelbar nach der Kondensation bei 90° K an einer TlCl-Schicht entstanden. Es sind nur Kristallinterferenzen zu sehen. Wird dieselbe Schicht bis Zimmertemperatur erwärmt, kann das Teilbild b gemessen werden. Es fällt sofort auf, daß

bei Bild a neben den Interferenzen des CsCl-Typs von TlCl noch zusätzliche Reflexionen zu finden sind. Die getemperte Schicht (b) zeigt wieder nur das reine DEBYE-SCHERRER-Diagramm der bekannten TlCl-Modifikation.

Auf Grund dieses an mehreren Aufnahmen bestätigten Befundes muß eine neue instabile TlCl-Modifikation in Erwägung gezogen werden.

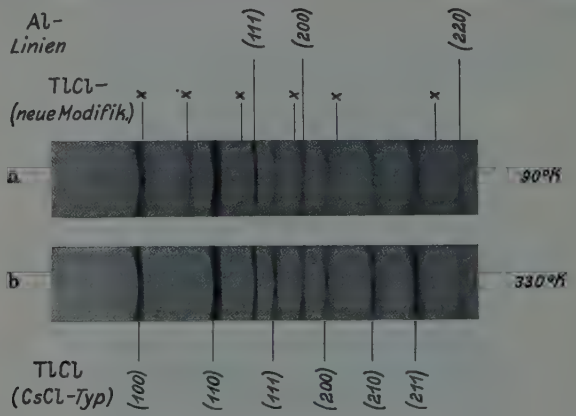



Fig. 16 a u. b. DEBYE-SCHERRER-Diagramme einer bei 90° K kondensierten TlCl-Schicht. a Nach der Entstehung, b nach Temperung bis 330° K. Nicht zum CsCl-Typ von TlCl gehörende Linien sind durch × markiert

In der Photometerkurve von Fig. 17 sind einige Lagen der Kristallinterferenzen der Tieftemperaturmodifikation von TlCl markiert. Es können mit Sicherheit fünf Linien festgestellt werden. Eine genaue

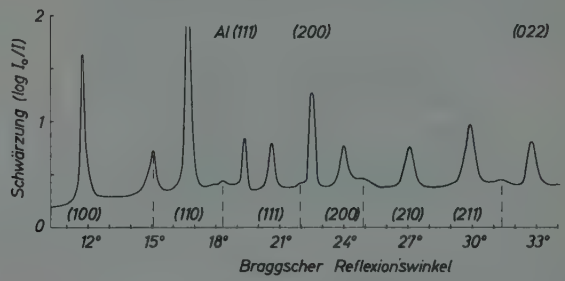



Fig. 17. Schwärzungskurve nach einer Aufnahme an bei 90° K kondensiertem TlCl. Interferenzen der unbekannten Modifikation sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet

Ausmessung ist nicht möglich, da sie teilweise sehr breit und intensitätsarm sind und oft nahe bei anderen Reflexionen liegen. Besonders die stärkste Interferenz bei etwa 15° zeigt auf allen Aufnahmen eine deutliche Unsymmetrie. Wahrscheinlich handelt es sich hier um zwei eng benachbarte Linien. Auch an der (100)-Interferenz des CsCl-Typs beobachtet man eine unsymmetrische Verbreiterung zu größeren Beugungs-

winkeln hin. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß auch an dieser Stelle eine Linie des neuen Gitters zu suchen ist.

Auch an TlBr-Schichten, die bei 90° K entstehen, findet man ähnliche Ergebnisse. Mit Fig. 18 wird nur die Aufnahme an der frisch kondensierten Schicht wiedergegeben. Neben den TlBr-Interferenzen des CsCl-Typs erkennt man auf dem Bild vier neue Reflexe noch ganz deutlich. Wie bei TlCl zeigt die (100)-Linie eine schwache Verbreiterung zu größeren Beugungswinkeln hin. Der Hauptreflex des neuen Gitters erscheint hier noch deutlicher aufgespalten. Das Maximum dieser

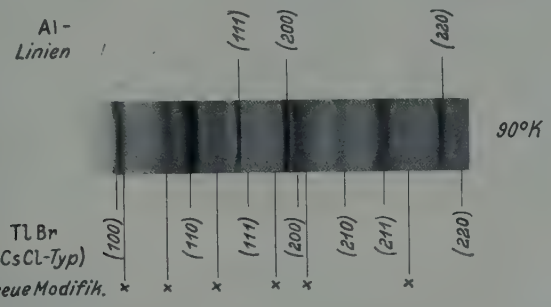



Fig. 18. Debye-Scherrer-Diagramm einer bei 90° K kondensierten TlBr-Schicht. Interferenzen der unbekannten Modifikation sind durch × markiert. Belichtungszeit 1 Std.

Liniengruppen wird an TlCl bei etwa 15° gemessen. Bei TlBr liegt es etwa bei 14,6°. Auch der zweite breite Reflex bei etwa 18° ist bei TlBr zu kleineren Winkeln hin verlagert. Dasselbe gilt für die beiden anderen noch erkennbaren Interferenzen.

Es handelt sich bei den neuen Linien auf keinen Fall um Interferenzen von überschüssigem Tl oder freiem Halogen, wie es bei AgJ der Fall war. Das kann leicht an Hand der Linienlagen dieser Stoffe gezeigt werden. Doch sind auch bei schnellstem Verdampfen nie Anzeichen für eine merkliche Zersetzung, wie sie hier vorliegen müßte, beobachtbar. Die enge Verwandtschaft der Debye-Diagramme der neuen Modifikationen und die einheitliche Linienverschiebung bei TlBr mit dem größeren Molekularvolumen nach kleineren Beugungswinkeln hin ließe sich mit einer solchen Deutung auch nie vereinbaren.

Versuche, die neuen Modifikationen allein zu erhalten, sind bisher erfolglos geblieben. Bei 80° K erzeugte Schichten geben Röntgendiagramme wie Fig. 16a und 18. Untersuchungen bei 50 und 60° K führen zu teilweise röntgenamorphen Schichten. Gleichzeitig sind Interferenzen des CsCl-Typs bereits vorhanden. Diese Schichten kristallisieren beim Erwärmen bis etwa 90° K vollends in CsCl-Struktur.

Man könnte denken, die Al-Unterlage erzwinge in dünner Schicht die neue Struktur der Tl-Halogenide ähnlich, wie bei den Unter-

suchungen von SCHULZ[7]. Schon wegen einer immer vorhandenen dünnen, bei 90° K kubisch kristallisierenden Wasserschicht ist dies unwahrscheinlich.

Die wichtigsten Ergebnisse an Tl-Halogenidschichten seien im folgenden kurz zusammengestellt. Tl-Halogenidschichten entstehen bei 20° K aus der Dampfphase röntgenamorph. Während bei TlCl und TlBr die Umwandlung in den kristallinen Zustand bereits zwischen 100 und 115° K stattfindet, kristallisieren TlJ-Schichten erst zwischen 130 und 145° K. Diese Umwandlung erfolgt immer sehr sprunghaft. Zwischen den flüssigkeitsähnlichen und den Kristallinterferenzen besteht kein offensichtlicher Zusammenhang. An TlCl- und TlBr-Schichten, die in der Nähe von 90° K entstehen, können neben den Interferenzen des normalen CsCl-Typs einige neue Reflexe nachgewiesen werden. Für TlBr liegen sie etwas nach kleineren Winkeln hin verschoben, zeigen jedoch sonst volle Ähnlichkeit mit dem bei TlCl gefundenen Ringsystem. Sie werden jeweils einer neuen Struktur dieser Tl-Salze zugeschrieben.

### § 5. Zur Deutung der Meßergebnisse an dünnen Salzschichten

Schon im Anschluß an den Bericht über Untersuchungen von dünnen Alkalihalogenidschichten ist auf die Deutung der dortigen Meßergebnisse eingegangen worden. Unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K weisen die Linienverbreiterungen auf starke Störungen im kristallinen Gefüge hin. Neben der Kristallitgröße scheinen auch Verspannungen verschiedener Herkunft eine wesentliche Rolle zu spielen. Bei CuCl- und CuBr-Schichten zeigt die veränderte Linienform neben solchen Störungen auch Gitterkontraktion an. Doch verhalten sich alle diese Stoffe noch recht gleichartig.

Eine erste deutliche Abweichung davon ergibt sich bei AgBr-Schichten (stärkere Linienverbreiterung). Im Rahmen dieser Untersuchungen vermittelt AgBr den Übergang von stark gestörten, aber immer noch kristallinen Schichten zu röntgenamorphen Schichten. Unmittelbar nach der Kondensation bei 20° K werden dünne Filme von CuJ und AgJ, ebenso wie die eben besprochenen Schichten von TlBr, TlCl und TlJ, röntgenamorph befunden.

Der hier festgestellte hohe Grad von Unordnung kann nach bisherigen Untersuchungen bei vielen Stoffen durch Verunreinigungen* erzwungen werden. Ein Beispiel für solche erzwungenen quasiamorphen Zustände an Salzschichten ist von FISCHER[8] angegeben worden. Gleich-

* Zu Verunreinigungen seien im folgenden neben Fremdmolekülen auch etwaige Zersetzungsprodukte, wie z. B. Metallatome und freies Halogen, gerechnet.

[7] SCHULZ, L. G.: Acta crystallogr. **4**, 487 (1951).

[8] FISCHER, F.: l. c.

zeitige Kondensation von KJ und z.B. 10 At-% KF bei 20° K führt zu Schichten, die auch im Röntgendiagramm keine Kristallinterferenzen mehr erkennen lassen. Auch bei Metallen können extrem gestörte Schichten durch geeignete Fremdstoffe erzwungen werden. Andererseits gibt es Stoffe, die schon in reiner Form allein durch genügend niedrige Temperatur der Unterlage röntgenamorph entstehen. Zu ihnen zählen etwa As, Sb, Se[9, 10, 11], sicher auch Ga und Bi[12].

Die Jodide des Kupfers und des Silbers dürfen wir nicht ohne weiteres dieser zweiten Gruppe von Stoffen, für die wir uns besonders interessieren wollen, zuordnen. Für AgJ ist ein starker Überschuß an freiem Jod sogar röntgenographisch nachgewiesen. Aber auch bei CuJ wird eine geringe Zersetzung (jedoch wesentlich weniger als bei AgJ) eintreten. Es darf also an Hand der bisherigen Messungen nicht entschieden werden, ob diese beiden Substanzen auch in reiner Form bei 20° K röntgenamorphe Schichten bilden würden. Sie seien deshalb für die folgende Diskussion nicht weiter in Betracht gezogen. Anders ist es für die drei Tl-Halogenide. Spürbare Zersetzung kann bei ihnen nicht beobachtet werden. Auch fehlen alle typischen Merkmale einer erzwungenen Unordnung, wie z.B. Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur in kristallines Gefüge von der Menge des Fremdzusatzes trotz unterschiedlicher Aufdampfbedingungen. Diese Tl-Halogenide müßten somit in bestimmten physikalischen Eigenschaften, die für das Kristallisationsvermögen eine Rolle spielen, von anderen Salzen deutlich abweichen.

Es soll im folgenden versucht werden, diese Eigenarten aufzufinden. Die röntgenamorph entstehenden reinen Stoffe scheinen alle im Kristallverband gemischte chemische Bindungsarten zu besitzen. Bei Salzen kann als Maß für die Reinheit der Ionenbindung die Größe der dielektrischen Konstanten gelten. Betrachtet man die Brechzahlen der untersuchten Salze, so findet man für die Alkalihalogenide Werte zwischen 1,5 und 1,8*. LiJ kristallisiert bei 20° K wahrscheinlich im Wurtzittyp und hat die Brechzahl 1,95. Es kommt damit bereits in die Reihe der ebenfalls in Viererkoordination kristallisierenden Kupfersalze CuCl und CuBr mit einer Brechzahl von 1.97 bzw. 2,12. Für AgCl findet man 2,07, während AgBr mit 2,25 auch in dieser Eigenschaft schon den Übergang zu den Tl-Halogeniden bildet. TlCl liegt bei 2,25, TlBr bei 2,5. Für TlJ wird in der Literatur sogar 2,78 angegeben. Ebenso

* Es sind immer die Brechzahlen für die Na-D-Linien angegeben.

[9] Zum Beispiel Richter, H., H. Berckhemer u. G. Breitling: Z. Naturforsch. **9a**, 236 (1954).

[10] Richter, H., W. Kulcke u. H. Specht: Z. Naturforsch. **7a**, 511 (1952).

[11] Krebs, H., u. F. Schultze-Gebhardt: Naturwiss. **41**, 475 (1954).

[12] Buckel, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).

unterscheiden sich die Dielektrizitätskonstanten. Während alle anderen eben aufgeführten Salze Dielektrizitätskonstanten unterhalb von 15 aufweisen, findet man für die Tl-Halogenide Werte zwischen 30 und 35.

Für diese hohen dielektrischen Konstanten sind vor allem die Atomeigenschaften verantwortlich, die unter dem Sammelbegriff Polarisation bekannt sind. Mit der Polarisation eng verknüpft ist der Atom- oder Ionenabstand in den Dampfmolekülen. Bildet man das Verhältnis zwischen nächsten Ionenabständen im Kristall und den entsprechenden Ionenabständen im Dampfmolekül, so findet man im allgemeinen Werte zwischen 1,09 und 1,17. Im Gegensatz dazu muß bei den Tl-Halogeniden der Ionenabstand beim Übergang vom Dampf zum Kristall um etwa den Faktor 1,3 erhöht werden. Die Tl-Halogenide zeichnen sich also auch in dieser Eigenart deutlich vor den anderen Salzen aus.

Die den Auffänger erreichenden Moleküle müssen demnach, wenn es zur Entstehung von Kristallen kommen soll, zwei Forderungen erfüllen. Zunächst haben sie einen geeigneten Platz zum Ankristallisieren aufzusuchen. Dann müssen aber noch die Ionenabstände stark vergrößert werden. Bei der niedrigen Temperatur der Unterlage ist die Beweglichkeit an sich schon gering. Hinzu kommt, daß durch die abschirmende Wirkung der vorhandenen Polarisation die nach außen bemerkbaren Anziehungskräfte geringer als bei reiner Ionenbindung sind. Es werden also bei Stoffen mit hoher Polarisation viel eher Baufehler entstehen. Einmal vorhandene Baufehler wirken sich auf ihre Umgebung aber außerdem noch viel störender aus als bei rein heteropolaren Salzen, da die Ionenabstände wesentlich stärker variieren können.

Danach führen die vorliegenden Untersuchungen zu folgendem Ergebnis: Rein heteropolar gebundene Salze entstehen aus der Dampfphase bei 20° K bereits kristallin. Der kristalline Aufbau ist nur wenig gestört. Zunehmende Polarisation der Moleküle bedingt stärkere Störungen innerhalb der Schichten. Das kann bei starker Polarisation sogar dazu führen, daß die Schichten quasiamorph aufwachsen.

Ich darf auch hier wieder meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Hilsch, für die Anregung und die stete Förderung dieser Arbeit meinen Dank abstatten. Herzlicher Dank gebührt Herrn Dozent Dr. W. Buckel für fruchtbare Diskussionen und Herrn cand. phys. H. J. Queisser für freundliche Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung der Aufnahmen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise die zur Durchführung der Arbeit notwendigen Apparate zur Verfügung.

Dr. W. Rühl, Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 623–631 (1956)

Aus dem National Physical Laboratory of India, New Delhi-12

# The performance of a quartz oscillator in liquids
## Part II

By

S. Parthasarathy and V. Narasimhan

With 3 figures in the text

*(Eingegangen am 17. September 1955)*

Experiments have been described to measure the output from a quartz transducer vibrating in several organic liquids of varying ultrasonic absorption by the calorimetric method (already published in these pages). The efficiency of conversion is examined in relation to the sound absorption coefficient of the liquids.

### 1. Introduction

It has been shown in an earlier paper[1] that when a quartz crystal oscillates in several liquids and converts electrical energy to ultrasound energy, the efficiency of conversion was found to be dependent on the ultrasonic absorption coefficient of the liquid in which the crystal vibrated. When the observed efficiencies (total or ultrasound) were plotted against the absorption coefficients of the liquids the points lay on smooth curves when the frequency of the crystal was 4·916 Mc./sec. The experiments at the frequencies of 2·8, 8·7 and 14·7 Mc./sec. are here described. It has been shown that the intensity of sound $I_2$ from an oscillating quartz crystal was given by the formula

$$I_2 = \frac{32 \cdot \nu^2 \cdot \varrho_1^2 \cdot c_{11} \cdot d^2 \cdot V^2}{\varrho_2 c_2 (\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2)^2} \qquad (1)$$

where $\nu$ is the applied frequency, $\varrho_1$ density of quartz, $c_1$ velocity of ultrasound in it, $\varrho_2$ density of liquid, $c_2$ velocity of ultrasound in it, $c_{11}$ elastic modulus for thickness vibration of quartz, $d$ the constant that determines the strain per volt and $V$ the applied voltage.

It would then follow that since $\varrho_1 c_1$ is very large compared to $\varrho_2 c_2$ the squared term in the denominator of equation (1) may be treated as a constant and hence for a given voltage applied to the crystal the ultrasound intensity is inversely proportional to the $\varrho_2 c_2$ of the liquid.

### 2. Experiment

The method of experimentation has been fully described in our earlier communication[1]. Some of the liquids studied at 4·916 Mc./sec.

[1] Parthasarathy, S., and V. Narasimhan: The performance of a quartz oscillator in liquids, Part I. Z. Physik **143**, 300 (1955).

were omitted here especially the viscous oils. At 2·8 Mc./sec. and 8·7 Mc./sec. the crystals were excited at their fundamental frequencies whereas at 14·7 Mc./sec. the third harmonic of the 4·916 Mc. crystal was used.

### 3. Results and Discussion

*a) Frequency 2·84 Mc./sec.*

The thermal measurements in this frequency are given in Table (1) where the scheme of representation is the same as in the 4·916 frequency range. Eight liquids were examined at voltages about 170. The liquids chosen had evenly distributed values of $\left(\frac{\alpha}{\nu^2} \times 10^{-17} \text{ c.g.s. units}\right)$ ranging from 33 for methyl ethyl ketone to 808 for benzene.

Table 1. *Thermal Measurements. Frequency: 2·84 Mc./sec. (Fundamental)*
Water equivalent of Calorimeter, Stirrer, Crystal and Holder: 12·31 gm.

| Liquid | Temp. °C. | Mass of Liq. gm. | Total W.E. gm. | Voltage across crystal | Rise in Temp. in 10 minutes °C. | | | Thermal power output (Watts) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Total | Dielec. | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. Ethylene glycol. . | 30 | 137·6 | 84·95 | 165 | 1·650 | 0·350 | 1·300 | 0·962 | 0·773 |
| 2. Carbon tetrachloride | 30 | 191·4 | 50·77 | 165 | 1·825 | 0·100 | 1·725 | 0·649 | 0·612 |
| 3. Benzene . . . . . | 30 | 113·2 | 58·72 | 165 | 1·600 | 0·075 | 1·525 | 0·662 | 0·627 |
| 4. Methyl ethyl ketone | 30 | 91·4 | 62·48 | 172 | 3·650 | 2·075 | 1·575 | 1·610 | 0·689 |
| 5. Hexane . . . . . | 30 | 81·7 | 61·28 | 165 | 2·350 | 0·275 | 2·075 | 1·010 | 0·890 |
| 6. Chlorobenzene . . | 30 | 130·8 | 52·48 | 171 | 1·825 | 0·350 | 1·475 | 0·681 | 0·542 |
| 7. Butyl alcohol . . | 30 | 99·5 | 68·63 | 161 | 2·050 | 0·300 | 1·750 | 1·062 | 0·841 |
| 8. Chloroform . . . | 30 | 169·5 | 51·96 | 165 | 1·575 | 0·075 | 1·500 | 0·572 | 0·546 |

We shall apply equation (1) to the following five liquids, ethylene glycol, carbon tetrachloride, benzene, hexane and chloroform where the applied voltage is 165. The product of the total thermal output and the corresponding $(\varrho_2 c_2)$ works out to be 173, 98, 77, 72 and 85 whereas the products of the ultrasonic power output and $\varrho_2 c_2$ work out as 139, 92, 73, 63 and 81. The departure from 63 in hexane to 139 in glycol represents a change of over 100%.

The electrical measurements are shown in Table (2). It is seen that the currents passing through various liquids at this frequency are much smaller than those at 4·916 Mc./sec. This is attributable to the increased thickness of the crystal which offers a greater resistance to the passage of this current through the dielectric.

In Table (3) the results of the thermal and electrical experiments are combined and the values of the conversion efficiency are given. It is seen from column (6) that the maximum efficiency of conversion of electrical energy to thermal energy takes place in methyl ethyl ketone

Table 2. *Electrical Measurements. Frequency: 2·84 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Voltage across crystal | Current through crystal m. a. | Electrical power in put. (Watts) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Ethylene glycol . . . | 165 | 8·9 | 1·468 |
| 2. Carbon tetrachloride | 165 | 6·2 | 1·020 |
| 3. Benzene . . . . . | 165 | 6·5 | 1·040 |
| 4. Methyl ethyl ketone . | 172 | 11·6 | 1·990 |
| 5. Hexane . . . . . | 165 | 8·2 | 1·353 |
| 6. Chlorobenzene . . . | 171 | 6·2 | 1·060 |
| 7. Butyl alcohol . . . | 161 | 9·1 | 1·465 |
| 8. Chloroform . . . . | 165 | 5·6 | 0·924 |

Table 3. *Efficiency of Quartz. Frequency: 2·84 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Temp. °C. | Elec. power Watts | Thermal power. Watts | | Efficiency % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. Ethylene glycol . . . . | 30 | 1·468 | 0·962 | 0·773 | 65·8 | 52·6 |
| 2. Carbon tetrachloride . . | 30 | 1·02 | 0·649 | 0·612 | 63·7 | 60·1 |
| 3. Benzene . . . . . | 30 | 1·04 | 0·662 | 0·627 | 63·7 | 60·3 |
| 4. Methyl ethyl ketone . . | 30 | 1·99 | 1·610 | 0·689 | 81·0 | 34·6 |
| 5. Hexane . . . . . | 30 | 1·353 | 1·010 | 0·890 | 74·8 | 65·8 |
| 6. Chlorobenzene . . . . . | 30 | 1·06 | 0·681 | 0·542 | 65·0 | 51·1 |
| 7. Butyl alcohol (n) . . . . | 30 | 1·465 | 1·062 | 0·841 | 67·4 | 57·4 |
| 8. Chloroform . . . . . | 30 | 0·924 | 0·572 | 0·546 | 62·1 | 59·0 |

with a value of 81% and the efficiency is least in chloroform, carbon tetrachloride and benzene where the value is 62%.

The ultrasonic efficiency given in column (7) is minimum for methyl ethyl ketone (34·6%) and maximum in hexane (65·8%). It may be noted that the former liquid has the lowest sound absorption coefficient.

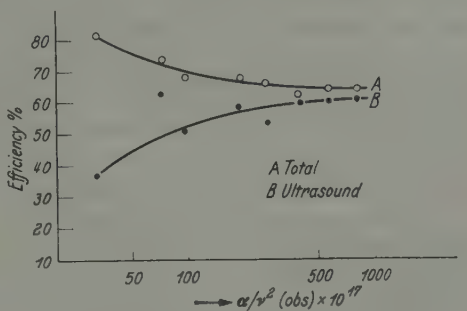



Fig. 1. Efficiency of a quartz crystal oscillating in its fundamental Frequency 2·84 Mc./sec.

The values of total and ultrasonic efficiency are plotted against the observed absorption coefficients in Fig. 1. The curve *A* represents the total efficiency and *B* the ultrasonic efficiency. All the points lie on the curve except those for hexane which slightly departs from the value normally expected from the curve.

Here again one finds that the two curves $A$ and $B$ are mirror images of one another. Also in the region of absorption coefficients between $30\times10^{-17}$ and $100\times10^{-17}$ c.g.s. units the curves are exponential and beyond $100\times10^{-17}$ they are linear.

The results show unmistakably that as a converter of electrical energy to heat energy, the maximum efficiency is obtainable with low sound absorbing liquid but to get maximum output of ultrasonic energy the crystal should be made to oscillate in liquids of high absorption.

### *b) Frequency 8·7 Mc./sec.*

The results of the thermal experiments in this frequency are given in Table (4), the electrical experiments in Table (5) and the combined

Table 4. *Thermal Measurements. Frequency: 8·70 Mc./sec. (Fundamental)*
Water equivalent of Calorimeter, Stirrer, Crystal and Holder: 12·31 gm.

| Liquid | Temp. °C. | Mass of Liq. gm. | Total W. E. gm. | Voltage across crystal | Rise in Temp. in 10 minutes °C. | | | Thermal power (output. Watts) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Total | Dielec. | Ultra-sonic | Total | Ultra-sonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. Carbon disulphide . | 29 | 147·5 | 47·16 | 80 | 4·050 | 0·700 | 3·350 | 1·288 | 1·105 |
| 2. Chloroform . . . | 29 | 182·0 | 54·89 | 81 | 3·350 | 1·300 | 2·050 | 1·286 | 0·788 |
| 3. Carbon tetrachloride | 29 | 189·35 | 50·36 | 81 | 3·400 | 1·150 | 2·250 | 1·190 | 0·793 |
| 4. Benzene . . . . . | 29 | 99·04 | 52·91 | 82 | 3·925 | 1·850 | 2·075 | 1·452 | 0·769 |
| 5. Acetone . . . . . | 29 | 96·75 | 64·66 | 80 | 5·000 | 2·500 | 2·500 | 2·262 | 1·131 |
| 6. Xylene . . . . . | 29 | 101·2 | 52·78 | 81 | 4·500 | 1·550 | 2·950 | 1·663 | 1·090 |
| 7. Methyl ethyl ketone | 29 | 95·95 | 64·88 | 61 | 2·350 | 1·550 | 0·800 | 1·067 | 0·363 |
| 8. Propyl alcohol (n) . | 29 | 94·06 | 68·02 | 61 | 2·525 | 1·500 | 1·025 | 1·201 | 0·488 |
| 9. Butyl alcohol (n) . | 29 | 97·05 | 67·23 | 82 | 4·525 | 2·450 | 2·075 | 2·127 | 0·977 |
| 10. Cyclohexanone . . | 29 | 112·70 | 61·10 | 80 | 4·200 | 2·875 | 1·325 | 1·764 | 0·557 |
| 11. Hexane . . . . . | 29 | 79·4 | 59·92 | 61 | 2·925 | 1·100 | 1·825 | 1·230 | 0·765 |
| 12. Chlorobenzene . . | 29 | 128·1 | 51·88 | 81 | 4·075 | 1·700 | 2·375 | 1·480 | 0·862 |

Table 5. *Electrical Measurements. Frequency: 8·7 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Voltage across crystal | Current through crystal m.a. | Electrical power input. (Watts.) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Carbon disulphide . . | 80 | 35·0 | 2·80 |
| 2. Chloroform . . . . . | 81 | 32·5 | 2·63 |
| 3. Carbon tetrachloride . | 81 | 29·75 | 2·41 |
| 4. Benzene . . . . . | 82 | 40·0 | 3·28 |
| 5. Acetone . . . . . | 80 | 44·0 | 3·56 |
| 6. Xylene . . . . . | 81 | 40·0 | 3·24 |
| 7. Methyl ethyl ketone . | 61 | 38·2 | 2·33 |
| 8. Propyl alcohol (n) . . | 61 | 37·5 | 2·287 |
| 9. Butyl alcohol (n) . . | 82 | 42·0 | 3·44 |
| 10. Cyclohexanone . . . | 80 | 38 | 3·04 |
| 11. Hexane . . . . . | 61 | 35·5 | 2·165 |
| 12. Chlorobenzene . . . . | 81 | 34·2 | 2·77 |

Table 6. *Efficiency of Quartz. Frequency: 8·7 Mc./sec. (Fundamental)*

| Liquid | Temp. °C. | Elec. power Watts | Thermal power (Watts) | | Efficiency % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. Carbon disulphide . . . | 29 | 2·80 | 1·288 | 1·105 | 46·1 | 39·48 |
| 2. Chloroform . . . . . | 29 | 2·63 | 1·286 | 0·788 | 49·0 | 29·92 |
| 3. Carbon tetrachloride . . | 29 | 2·41 | 1·190 | 0·793 | 49·3 | 32·82 |
| 4. Benzene . . . . . | 29 | 3·28 | 1·452 | 0·769 | 44·2 | 23·37 |
| 5. Acetone . . . . . | 29 | 3·56 | 2·262 | 1·131 | 63·1 | 31·75 |
| 6. Xylene . . . . . | 29 | 3·24 | 1·663 | 1·090 | 50·1 | 32·84 |
| 7. Methyl ethyl ketone . . | 29 | 2·33 | 1·067 | 0·363 | 46·0 | 15·66 |
| 8. Propyl alcohol (n) . . . | 29 | 2·287 | 1·201 | 0·488 | 51·3 | 21·33 |
| 9. Butyl alcohol (n) . . . | 29 | 3·44 | 2·127 | 0·977 | 61·6 | 28·39 |
| 10. Cyclohexanone . . . . | 29 | 3·04 | 1·764 | 0·557 | 58·0 | 18·30 |
| 11. Hexane . . . . . | 29 | 2·165 | 1·23 | 0·765 | 57·0 | 35·33 |
| 12. Chlorobenzene . . . . | 29 | 2·77 | 1·48 | 0·862 | 53·4 | 31·13 |

results and efficiency in Table (6). As the frequency increases the thickness of the crystal decreases approximately according to the formula $\nu = 2{\cdot}84/t$ where $\nu$ is the frequency in megacycles/second and $t$ the thickness of the crystal in millimeters. The crystal that oscillates in its fundamental at 8·7 Mc./sec. has a thickness less than a third of a m.m. When thickness decreases, the $RF$ current passing through it should increase. It is seen from Table (5), column (3) that in all the twelve liquids studied the current values range between 29·75 and 44 m.a. when the applied voltage is about 80. The three liquids in particular viz. methyl ethyl ketone, propyl alcohol and hexane, even for voltages of 61 the currents are of the order of 35 m.a.

Equation (1) when applied to the case of the four liquids chloroform, carbon tetrachloride, xylene and chlorobenzene when the applied voltage was 81 gave the values 190, 179, 193 and 212 for the product of $\varrho_2 c_2$ and total thermal output, and 117, 119, 126 and 123 for the product of $\varrho_2 c_2$ and ultrasonic output. Likewise in carbon disulphide, acetone and cyclohexanone where the applied voltage was 80, the corresponding set of values were 188, 213 and 241 and 161, 106 and 77. There seems to be apparently no agreement amongst the latter values.

It is seen that the electrical power input in all these twelve liquids is of the order of 2 to 3 watts whereas in the lower frequency region the values were lower. This is attributable to the higher values of currents that traverse the crystal at this frequency.

The total and ultrasonic conversion efficiencies at this frequency are given in columns (6) and (7), Table(6). In acetone with absorption $37 \times 10^{-17}$ c.g.s. units there is maximum efficiency and the efficiency is least in carbon disulphide which is also the liquid with the maximum observed

absorption coefficient of $7700 \times 10^{-17}$ c.g.s. units. When the efficiency of quartz in the liquids are plotted against their absorption coefficients the curve obtained is shown in Figure (2). The upper curve gives the total efficiency while the lower one gives the ultrasonic efficiency. The prominent departures from the former curve are methyl ethyl ketone and butyl alcohol. Otherwise all the observed efficiencies lie smoothly on the curve.

In the lower curve a few points lie just above or below the curve in the region of absorption between 60 and $100 \times 10^{-17}$ c.g.s. units. Even here one can see that the departure from the values indicated by the curve is not much. The trends for both the curves are unmistakable.

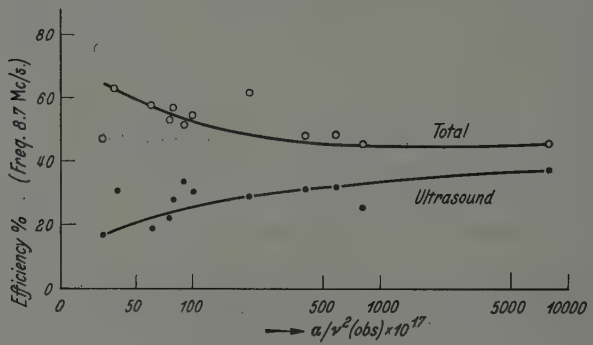



Fig. 2. Efficiency of a Quartz Crystal oscillating in its fundamental Frequency 8·7 Mc./sec.

Even at this frequency one finds the relation between the efficiency and absorption to be the same as that at the lower frequencies. The overall efficiency at this frequency is less than at the lower frequencies. The maximum total efficiency here is of the order of 65% and minimum 42% whereas the maximum ultrasonic efficiency is 39% and minimum 18·3%. A liquid of infinite absorption coefficient will have a mean value of efficiency viz. 39%.

The curves are mirror images of one another. They are exponential in the region of absorption values 30 to $100 \times 10^{-17}$ c.g.s. units but beyond 100, they become linear.

It is obvious therefore that as the frequency increases from 2·8 to 8·7 Mc. the efficiency of the quartz crystal decreases in respect of total conversion and ultrasonic conversion. The difference between the total and ultrasonic efficiencies is the greatest in the low absorbing liquids and the least in high absorbing liquids. This means that as the frequency increases for a given input of electrical power less ultrasound output comes out of the crystal.

### *c) Frequency 14.7 Mc./sec.*

At this frequency the excitation of the crystal is usually in an harmonic. This is so because of the fact that crystals at this frequency in their fundamental mode have to be very thin and therefore very fragile. In this experiment, the 3rd harmonic of the 4·916 Mc./sec. crystal provided the necessary ultrasonic frequency.

Tables (7), (8) and (9) give respectively the thermal electrical experiments and efficiency.

Table 7. *Thermal Measurements. Frequency: 14·748 Mc./sec. (3rd Harmonic)*
Water equivalent of Calorimeter, Stirrer, Crystal and Holder: 12·31 gm.

| Liquid | Temp. °C. | Mass of liq. gm. | Total W.E. gm. | Voltage across crystal | Rise in Temp. in 10 minutes °C. | | | Thermal power output (Watts) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Total | Dielec. | Ultra-sonic | Total | Ultra-sonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. Carbon disulphide | 30 | 148·7 | 45·14 | 80 | 0·750 | 0·150 | 0·600 | 0·228 | 0·190 |
| 2. Chloroform | 30 | 173·5 | 52·90 | 80 | 0·475 | 0·225 | 0·250 | 0·175 | 0·0926 |
| 3. Carbon tetrachloride | 30 | 190·8 | 50·65 | 80 | 0·675 | 0·150 | 0·525 | 0·240 | 0·186 |
| 4. Benzene | 30 | 102·5 | 54·3 | 80 | 0·700 | 0·400 | 0·300 | 0·266 | 0·114 |
| 5. Acetone | 30 | 95·5 | 63·96 | 80 | 0·750 | 0·350 | 0·400 | 0·336 | 0·179 |
| 6. Xylene | 30 | 102·7 | 53·38 | 80 | 0·800 | 0·500 | 0·300 | 0·299 | 0·112 |
| 7. Methyl ethyl ketone | 30 | 93·4 | 63·6 | 80 | 0·975 | 0·475 | 0·500 | 0·434 | 0·222 |
| 8. Propyl alcohol (n) | 30 | 98·0 | 69·7 | 80 | 0·950 | 0·650 | 0·300 | 0·463 | 0·146 |
| 9. Butyl alcohol (n) | 30 | 97·1 | 67·05 | 80 | 1·125 | 0·725 | 0·400 | 0·527 | 0·188 |
| 10. Cyclohexanone | 30 | 119·4 | 64·07 | 80 | 0·850 | 0·575 | 0·275 | 0·381 | 0·123 |
| 11. Hexane | 30 | 84·6 | 63·1 | 80 | 0·900 | 0·500 | 0·400 | 0·413 | 0·176 |
| 12. Chlorobenzene | 30 | 131·4 | 52·9 | 80 | 0·800 | 0·425 | 0·375 | 0·296 | 0·139 |
| 13. Ethylene glycol | 30 | 140·1 | 87·1 | 80 | 0·700 | 0·175 | 0·525 | 0·420 | 0·320 |
| 14. Olive oil | 30 | 107·9 | 63·0 | 80 | 0·700 | 0·275 | 0·425 | 0·302 | 0·187 |

Table 8. *Electrical Measurements. Frequency: 14·748 Mc./sec. (3rd Harmonic)*

| Liquid | Voltage across crystal | Current through crystal m. a. | Electrical power input. Watts |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Carbon disulphide | 80 | 31·5 | 2·52 |
| 2. Chloroform | 80 | 30·0 | 2·40 |
| 3. Carbon tetrachloride | 80 | 28·6 | 2·28 |
| 4. Benzene | 80 | 31·0 | 2·48 |
| 5. Acetone | 80 | 39·5 | 3·12 |
| 6. Xylene | 80 | 30·0 | 2·40 |
| 7. Methyl ethyl ketone | 80 | 40·5 | 3·28 |
| 8. Propyl alcohol (n) | 80 | 44·0 | 3·52 |
| 9. Butyl alcohol (n) | 80 | 45·0 | 3·65 |
| 10. Cyclohexanone | 80 | 35·8 | 2·86 |
| 11. Hexane | 80 | 36·0 | 2·88 |
| 12. Chlorobenzene | 80 | 31·5 | 2·52 |
| 13. Ethylene glycol | 80 | 44·0 | 3·60 |
| 14. Olive oil | 80 | 31·5 | 2·52 |

Fourteen liquids were examined at this frequency;

Application of equation (1) gives in the case of the five following liquids, the product $\varrho_2 c_2 \alpha$ total output as 33·3, 36·0, 30·8, 34·6 and 31·6 in carbon disulphide, carbon tetrachloride, benzene, xylene and acetone respectively whereas the corresponding values for $\varrho_2 c_2 \alpha$ ultrasonic output are 27·7, 27·9, 13·2, 12·99 and 16·8 in the same liquids in the same order. Evidently at this high frequency the expression does not represent the transfer of energy from crystal to liquid quite accurately

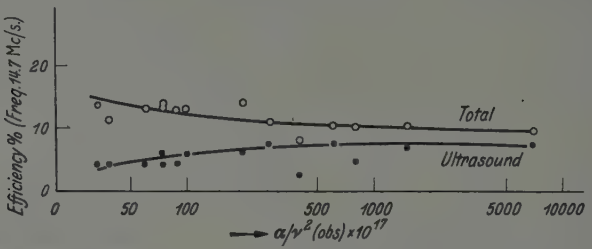



Fig. 3. Efficiency of a Quartz Crystal oscillating in its 3rd Harmonic Frequency 14·7 Mc./sec.

and more so because the crystal is not oscillating in its fundamental but in its third harmonic.

From Table (8) one finds that the current passing through the crystal immersed in different liquids varies between 30 and 45 m.a. This is again due to the thinness of the crystal.

Column (6) Table (9) gives the total efficiency and column (7) the ultrasonic efficiency. The efficiency becomes much smaller at this frequency compared to the lower three frequencies.

Table 9. *Efficiency of Quartz. Frequency: 14·748 Mc./sec. (3rd Harmonic)*

| Liquid | Temp. °C. | Elec. power Watts | Thermal power Watts | | Efficiency % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total | Ultrasonic | Total | Ultrasonic |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. Carbon disulphide . . . | 30 | 2·52 | 0·228 | 0·190 | 9·3 | 7·5 |
| 2. Chloroform . . . . . | 30 | 2·40 | 0·175 | 0·093 | 7·2 | 3·9 |
| 3. Carbon tetrachloride . . | 30 | 2·28 | 0·240 | 0·186 | 10·5 | 8·2 |
| 4. Benzene . . . . . | 30 | 2·48 | 0·266 | 0·114 | 10·7 | 4·6 |
| 5. Acetone . . . . . | 30 | 3·12 | 0·336 | 0·179 | 10·9 | 5·8 |
| 6. Xylene . . . . . | 30 | 2·40 | 0·299 | 0·112 | 12·1 | 4·7 |
| 7. Methyl ethyl ketone . . | 30 | 3·28 | 0·434 | 0·222 | 13·4 | 6·8 |
| 8. Propyl alcohol (n) . . | 30 | 3·52 | 0·463 | 0·146 | 13·1 | 4·2 |
| 9. Butyl alcohol . . . . . | 30 | 3·65 | 0·527 | 0·188 | 14·4 | 5·2 |
| 10. Cyclohexanone . . . . | 30 | 2·86 | 0·381 | 0·123 | 13·3 | 4·3 |
| 11. Hexane . . . . . | 30 | 2·88 | 0·413 | 0·176 | 13·0 | 6·1 |
| 12. Chlorobenzene . . . . | 30 | 2·52 | 0·296 | 0·139 | 11·7 | 5·5 |
| 13. Ethylene glycol . . . . | 30 | 3·60 | 0·420 | 0·320 | 11·9 | 8·9 |
| 14. Olive oil . . . . . | 30 | 2·52 | 0·302 | 0·187 | 11·9 | 7·4 |

These observations indicate that as the frequency increases the conversion efficiency decreases and the decrease is both in respect of total efficiency and ultrasonic efficiency.

## 4. Conclusion

From the study of the efficiencies at four frequencies viz. 2·84, 4·916, 8·7 and 14·7 Mc./sec. one finds that,

1. The conversion of electrical energy to total heat is not quantitative between 2·8 Mc. and 15 Mc.;

2. The heat generated is partly due to heating of the liquid on account of absorption of ultrasound and partly due to the heating up of the quartz crystal by the passage of high frequency electric current.

3. The dielectric heating is greater for liquids of low sound absorption.

4. The total conversion of electrical energy to heat energy is greater in liquids of low absorption and less in those of high absorption.

5. Greater ultrasonic output is delivered in liquids of higher sound absorption.

Dr. S. Parthasarathy, New Delhi/India,
National Physical Laboratory of India

Zeitschrift für Physik, Bd. 143, S. 632—636 (1956)

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG, München

# Zur Stoßionisation in Silicium und Germanium

Von

E. Groschwitz

Mit 1 Figur im Text

*(Eingegangen am 29. Oktober 1955)*

Die Ionisierungszahl $\alpha$ eines elektronischen Halbleiters wird als Funktion der elektrischen Feldstärke explizit unter einfachen Voraussetzungen berechnet und mit den Ergebnissen von K. G. McKay, K. B. McAfee und P. A. Wolff verglichen. Der Vergleich legt die Vermutung nahe, daß die Stoßionisation sowohl durch die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit akustischen als auch mit optischen Schallquanten bestimmt wird.

In hohen elektrischen Feldern verhalten sich die freien Ladungsträger eines elektronischen Halbleiters, wie W. Shockley und E. J. Ryder[1] gezeigt haben, ähnlich wie in einem Gasentladungsplasma[2]. Die den Leitungselektronen aus dem Feld zugeführte Energie kann sich nicht schnell genug mit der thermischen Energie des Gitters ausgleichen. Die mittlere Energie der Elektronen steigt dann so lange, bis sich im Energieaustausch der Elektronen mit dem Gitter ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Leitungselektronen nehmen dann eine höhere Temperatur als das Kristallgitter an. Beim Durchgang durch den Kristall werden die freien Ladungsträger an den thermischen Schallquanten (Phononen) des Gitters gestreut. Die Wechselwirkungen der Leitungselektronen mit den thermischen Gitterschwingungen lassen sich in guter Näherung so behandeln, daß Elektronen und Schallquanten als zusammenstoßende Massen betrachtet werden. Den Molekülen des Gases entsprechen hierbei die Phononen des Kristallgitters.

Im folgenden soll diese Betrachtungsweise nach einem Vorschlag von K. Siebertz auch auf das Problem der Elektronenmultiplikation in Halbleitern angewandt und mit den Meßergebnissen von K. G. McKay und K. B. McAfee[3] verglichen werden. Hierbei ergibt sich die Ionisierungszahl $\alpha$ explizit als Funktion des elektrischen Feldes $E$. Von P. A. Wolff[4] wurde die Ionisierungszahl unter der Voraussetzung

---

[1] Shockley, W.: Bell Syst. Techn. J. **4 I**, 990 (1951). — Ryder, E. J., u. W. Shockley: Phys. Rev. **81**, 139 (1951).

[2] Druyvesteyn: Physica, Haag **10**, 61 (1930). — Davydov, B.: Phys. Z. Sowjet. **8**, 59 (1935) u. a.

[3] McKay, K. G., u. K. B. McAfee: Phys. Rev. **91**, 1079 (1953).

[4] Wolff, P. A.: Phys. Rev. **95**, 1415 (1954).

berechnet, daß die Elektronen an den optischen Phononen gestreut werden. Wir gehen hier näherungsweise von der Annahme aus, daß die Wechselwirkung der Elektronen vorwiegend mit den akustischen Schallquanten stattfindet. Der Vergleich mit den Meßergebnissen von K. G. McKay und K. B. McAfee zeigt, daß vermutlich beide Arten von Gitterschwingungen beteiligt sind. Im Vergleich zu dem theoretischen Ergebnis von P. A. Wolff hat der gewonnene Ausdruck eine einfache analytische Gestalt, die jedoch die wesentlichen Züge des Zusammenhanges zwischen $\alpha$ und $E$ im Einklang mit der Erfahrung beschreibt. In der Nähe der Schwelle, an der Paarbildung möglich wird, steigt $\alpha$ exponentiell mit der Feldstärke an, wächst aber von der Ionisierungsfeldstärke ab nur noch proportional mit $E$. Dieses Verhalten wird durch die Messungen von McKay und McAfee bestätigt.

Wir berechnen die Ionisierungsrate wie in Gasen aus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei hoher elektrischer Feldstärke und machen für die Ionisierungsfunktion (Wahrscheinlichkeit der Ionisierung bei einem Stoß) in Analogie zur Trägererzeugung in Gasen den Ansatz

$$w_i = C\left(\frac{m}{2} v^2 - e\, U_i\right). \tag{1}$$

Die Größe $U_i$ ist die Ionisierungsspannung. Wenn die kinetische Energie des Elektrons kleiner ist als die Ionisierungsenergie $eU_i$, verschwindet $w_i$ und wächst für $^1/_2 \cdot m v^2 \geqq eU_i$ ungefähr proportional zu dem Energieüberschuß des Elektrons. Innerhalb der sich einstellenden Geschwindigkeitsverteilung hat die weitaus größte Anzahl der Elektronen eine Energie unterhalb der Ionisierungsenergie. Mit zunehmender Feldstärke wächst jedoch die mittlere Elektronenenergie proportional zu der über der freien Weglänge liegenden Spannung, so daß mit wachsender Feldstärke auch die Anzahl der Elektronen mit einer zur Paarerzeugung ausreichenden Energie zunimmt. Wir betrachten den Halbleiter als ein Gasgemisch aus Phononen und Elektronen bzw. Defektelektronen ($M$ Phononen-, $m$ Elektronenmasse) und machen die stark vereinfachende Voraussetzung, daß der Energieaustausch beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Phonon im Vergleich zur mittleren Elektronenenergie klein und die Streuung der Elektronen an den Schallquanten näherungsweise isotrop ist ($M \gg m$). Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen lautet dann bei hoher elektrischer Feldstärke im Zustand annähernden Gleichgewichtes näherungsweise wie folgt[5]:

$$f = f_1 + \frac{e}{m} \boldsymbol{E}\boldsymbol{v} f_2 + \cdots \tag{2}$$

[5] Chapman, S., u. T. G. Cowling: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, S. 350. Cambridge: University Press 1953.

mit

$$f_1 = \frac{n}{\pi \Gamma(\frac{3}{4})} \gamma^{\frac{3}{4}} e^{-\gamma v^4}, \tag{3}$$

$$f_2 = 4\gamma v f_1, \quad \gamma = \frac{3}{4} \frac{m^3}{M (e E l)^2}, \tag{4}$$

($e$ Elektronenladung, $l$ freie Weglänge, $n$ Elektronendichte). Wir berechnen mit der Verteilungsfunktion (3) und dem Ansatz (1) die Ionisierungsrate $I$ (d.h. die mittlere Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron in einer Sekunde ein Paar erzeugt):

$$I = \frac{4\pi}{n l} \int_{v_i}^{\infty} v^3 f_1 w_i \, dv, \quad v_i = \sqrt{\frac{2 e U_i}{m}}. \tag{5}$$

Dividiert man $I$ durch den Betrag der mittleren Driftgeschwindigkeit $v_d$ eines Elektrons in Feldrichtung

$$v_d = \frac{e E}{3 n m} \int_0^{\infty} v^2 f_2 \, dv = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{\sqrt{\pi}}{2\Gamma(\frac{3}{4})} \frac{(e E l)^{\frac{1}{2}}}{(M m)^{\frac{1}{4}}}, \tag{6}$$

so erhält man die Anzahl der von einem Elektron im Feld pro Längeneinheit erzeugten Trägerpaare (Ionisierungszahl $\alpha$) als Funktion der Feldstärke

$$\alpha = \frac{C}{2} \frac{M}{m} e E \left(1 - \Phi\left[\sqrt{\frac{3m}{M}} \frac{E_i}{E}\right]\right). \tag{7}$$

Hierin bedeutet $E_i = U_i/l$ die Ionisierungsfeldstärke und $\Phi$ ist das Fehlerintegral. Aus (7) ergeben sich als asymptotische Grenzfälle bei kleinen Feldstärken

$$\alpha \approx \frac{C}{2\sqrt{3\pi}} \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{e}{E_i} \exp\left(-\frac{3m}{M} \frac{E_i^2}{E^2}\right) \tag{7a}$$

und bei großen Werten von $E$:

$$\alpha \approx \frac{C}{2} \frac{M}{m} e E. \tag{7b}$$

Gl. (7a) und (7b) zeigen den empirisch bekannten Verlauf vor und hinter der Ionisierungsfeldstärke. Unterhalb der Schwelle $E_i$ verschwindet $\alpha$ mit abnehmenden Werten von $E$ sehr schnell. Dies ist eine Folge der Streuung der Elektronen an den Schallquanten des Gitters. In der Nähe der Ionisierungsfeldstärke $E_i$ jedoch nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, bevor es an einem Phonon gestreut wird, Stoßionisation verursacht, sehr stark zu. Sobald dieser Prozeß eingeleitet ist, wächst $\alpha$ mit zunehmender Feldstärke nur noch relativ langsam gemäß (7b). Daher befindet sich der Wert für die Ionisierungs-

feldstärke $E_i$, deren genaue Bestimmung aus den Eigenschaften des Gitters praktisch sehr schwierig ist, näherungsweise an der Stelle, wo der asymptotische Verlauf (7b) von $\alpha$ beginnt. Nach den Messungen von McKay und McAfee[3] (Fig. 1) ergibt sich somit für Silicium (Kurve 1) der Wert $E_i \approx 6 \cdot 10^5$ V/cm. Wegen der unbekannten Konstanten $C$ wurde die theoretische Kurve 4 für Silicium bei $E = 6 \cdot 10^5$ mit den empirischen Daten in Übereinstimmung gebracht. Die für Germanium vorliegenden experimentellen Ergebnisse umfassen einen wesentlich kleineren Bereich als bei Silicium. Als Anhaltspunkt zur Festlegung der Konstanten $C$ bei Germanium machen wir daher die Annahme, daß sich sowohl die Werte von $E_i$ für Germanium und Silicium als auch die $\alpha$-Werte der beiden Stoffe bei $E = 6 \cdot 10^5$ V/cm ungefähr wie das Verhältnis der Breiten des verbotenen Bandes voneinander unterscheiden werden. Für Germanium würde man hiernach einen Wert von ungefähr $E_i = 4 \cdot 10^6$ V/cm erwarten.

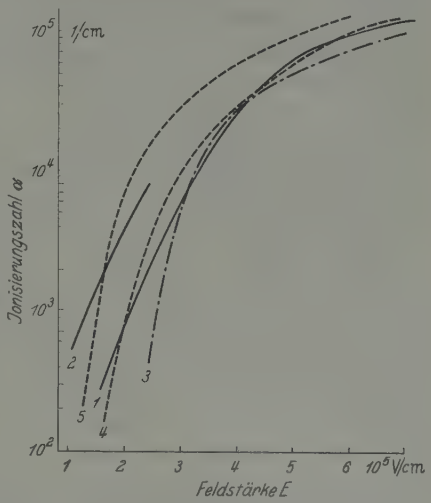



Fig. 1. Ionisierungszahl $\alpha$ als Funktion der elektrischen Feldstärke $E$. (1) K. G. McKay und K. B. McAfee für Si (empirisch). (2) K. G. McKay und K. B. McAfee für Ge (empirisch). (3) P. A. Wolff für Si (theoretisch). (4) und (5) theoretische Kurven für Si und Ge

Eine Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven ist nach Fig. 1 nur näherungsweise vorhanden. Dies ist jedoch bei der starken Vereinfachung der Voraussetzungen verständlich. Nach einer Bemerkung von P. A. Wolff ist der Verlauf von $\alpha$ in dem Gebiet des exponentiellen Anstieges nach neuen Messungen von McKay etwas steiler als bei Kurve 1, was vermutlich eine bessere Übereinstimmung in diesem Bereich ergibt. Die Abweichungen zwischen der Kurve von Wolff und der unseren sind eine Folge der Verschiedenheit der zugrundegelegten Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter. Hierzu bemerken wir, daß für die Kurve 4 und 5 das Verhältnis $M/m$ zwischen Phononen- und Elektronenmasse größenordnungsmäßig den Wert 10 besitzt. Das bedeutet, daß die Bedingung $M \gg m$ für annähernd isotrope Streuung der Elektronen an den akustischen Schallquanten und demzufolge die Voraussetzung für die zugrundegelegte Geschwindigkeitsverteilung (3) nur noch in einer groben Näherung erfüllt ist. Die Größe $M/m$ ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Leitungs-

elektronen und Phononen, was aus der mit (3) berechneten mittleren Energie $\bar{\varepsilon}$ eines Elektrons

$$\bar{\varepsilon} \sim eEl\sqrt{\frac{M}{m}} \tag{8}$$

zu ersehen ist. Die mittlere Elektronenenergie $\bar{\varepsilon}$ variiert proportional zu $\sqrt{M/m}$, d.h. mit abnehmenden Werten von $M/m$ nimmt die Energieübertragung der Elektronen an das Gitter bei einer über der freien Weglänge $l$ liegenden, festgehaltenen Spannung $El$ zu. Bei $M/m \approx 10$ ist diese Wechselwirkung schon verhältnismäßig wirksam. Die Kurven 4 und 5 befinden sich somit hinsichtlich der zugrundegelegten Voraussetzung eines im Vergleich zur Elektronenenergie kleinen Energieaustausches schon ungefähr an der Grenze des Gültigkeitsbereiches für die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den akustischen Schallquanten. Dies bedeutet, daß nicht nur eine Wechselwirkung der Leitungselektronen mit akustischen, sondern auch mit optischen Schallquanten stattfindet. Setzt man nach Shockley[1] für $M$ näherungsweise $kT/c^2$ ($k$ Boltzmannsche Konstante, $T$ absolute Temperatur, $c$ mittlere Schallgeschwindigkeit der zur Wirkung kommenden Phononen), so erhält man bei Zimmertemperatur für $c \approx 2 \cdot 10^6$ cm/s, ein Wert, der auf eine Mitwirkung optischer Schallquanten schließen läßt. Wir können die Kurve 4 in dem Bereich zwischen 2 und $4 \cdot 10^5$ V/cm mit der von Wolff berechneten Kurve 3 zur Übereinstimmung bringen (wobei alle anderen Daten festgehalten werden), wenn wir für $M/m$ einen geeigneten Wert $< 10$ wählen. In diesem Falle befinden sich praktisch die meisten Elektronen der Geschwindigkeitsverteilung in Wechselwirkung mit optischen Schallquanten und die Voraussetzung $M \gg m$ ist nicht mehr erfüllt.

Der Vergleich der Kurven 4 und 5 mit den experimentellen Daten deutet darauf hin, daß für die Stoßionisation in elektronischen Halbleitern vermutlich sowohl die akustischen als auch die optischen Schallquanten maßgebend sind. Der analytisch einfache Ausdruck (7) für die Ionisierungszahl gilt näherungsweise, wenn die Ionisierungsfeldstärke der Substanz relativ niedrig ist und innerhalb der sich einstellenden Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen für $E < E_i$ die Wechselwirkung mit den akustischen Schallquanten noch eine wesentliche Rolle spielt.

Herrn Dr. K. Siebertz und Herrn Dr. Winrich von Siemens möchte ich für Diskussionen vielmals danken.

Dr. E. Groschwitz
Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG, München

# Autorenverzeichnis des 143. Bandes


Albert, L., Über den Einfluß diskreter Energieverluste der Elektronen auf die Struktur der Bremsstrahl-Isochromaten. S. 513.

Behr, J. v., und H. Marschall, Eine dem modifizierten Coulomb-Feld angepaßte Erweiterung des Bornschen Verfahrens. S. 257.

Bolle, H.-J., Ein lichtstarkes Abbildungsverfahren zur Messung von Differenzen absoluter Lichtphasen und seine Anwendung zur Bestimmung optischer Konstanten des Kaliums im ultravioletten Spektralbereich. S. 538.

Bopp, F., Einfaches Beispiel aus der stochastischen Quantenmechanik. S. 233.

Brenig, W., Besitzen Schallwellen einen Impuls? S. 168.

Brodersen, P. H., und S. Mayo, BrF-Banden im Schumann-Gebiet. S. 477.

Eberhagen, A., Eine quantitative Untersuchung der Lenardschen Hohlflammen. S. 312.

— Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. S. 392.

Ehlers, J., Beiträge zur Theorie der statischen Vakuumfelder in der klassischen und der erweiterten relativistischen Gravitationstheorie. S. 239.

Flügge, S., und W. Zickendraht, Berechnung von Termlagen und Feinstrukturaufspaltung in Mesonatomen. S. 1.

Franck, J. P., und H. G. Hertz, Messung der kritischen Übersättigung von Dämpfen mit der Diffusionsnebelkammer. S. 559.

Glaser, G., Über die elektrische Entladung bei stromstarken Funken. S. 44.

Glocker, R., Wirkungsgesetze schneller Elektronenstrahlen. S. 191.

Grawert, G., Die Lorentz-invariante Zwei-Teilchengleichung und Darstellungen der Lorentz-Gruppe. S. 435.

Groschwitz, E., Zur Stoßionisation in Silicium und Germanium. S. 632.

Haase, O., Über die Anwendung der Kathodenzerstäubung bei Elektronenbeugungsuntersuchungen. S. 141.

Heintze, J., Die Röntgen-$K$-Fluoreszenzausbeute des Neon, Argon, Krypton und Xenon. S. 153.

Hellwege, K.-H., Über die Orientierung strahlender Dipole in Kristallen niedriger Symmetrie. S. 340.

—, und W. Schröck-Vietor, Einfluß von Temperatur und Druck auf Kristallfeld und Elektronenterme in EuZn-Nitrat. S. 451.

Hertz, H. G. s. Franck, J. P. S. 559.

Hittmair, O., Koppelungsarten in Stripping-Winkelkorrelationen. S. 465.

Hoffmann, O., Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie. S. 147.

Just, K. s. Ludwig, G. S. 472.

Kümmel, H., Quantentheoretische Begründung der Boltzmannschen Stoßgleichung. S. 219.

Legler, W., Über die UV-Strahlung von Elektronenlawinen in Luft. S. 173.

Lohmann, A., Die Abbe-Experimente als Meßmethoden für die absolute Lichtphase. S. 533.

—, und H. Wegener, Behandlung der optischen Abbildung durch Entwicklung nach ebenen Wellen. S. 431.

Ludwig, G., und K. Just, Zur Jordanschen Theorie der Materie-Entstehung. S. 472.

MacLean, W. R., Zur Theorie der Wellenausbreitung in nicht-homogenen Medien. S. 331.

Marschall, H., und G. Meyer, Kernstreuung schwach relativistischer Myonen. S. 17.

— s. Behr, J. v. S. 257.

Mayo, S. s. Brodersen, P. H. S. 477.

Meyer, G. s. Marschall, H. S. 17.

Motschmann, H., Messung der Oszillatorenstärke einiger NI-Linien im wasser- und luftstabilisierten Lichtbogen. S. 77.

Narasimhan, V. s. Parthasarathy, S. S. 300, 623.

Niehrs, H., und E. H. Wagner, Die Amplituden der Wellenfelder bei Elektroneninterferenzen im Laue-Fall. S. 285.

Nöldeke, G., Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum. S. 274.

Ochsenfeld, R., Über die Dämpfung von Eisen-Nickel-Legierungen. S. 357.

— Über die magneto-elastischen Eigenschaften einiger ferro-magnetischer Eisen-Nickel-Legierungen. S. 375.

Parthasarathy, S., and V. Narasimhan, The performance of a quartz oscillator in liquids. Part I. S. 300.

— — The performance of a quartz oscillator in liquids. Part II. S. 623.

Rühl, W., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. I. Alkalihalogenide. S. 591.

— Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. II. Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag und Tl. S. 605.

Schmutzer, E., Bemerkungen zum einheitlichen Variationsprinzip für die mechanischen, elektrodynamischen und Gravitations-Grundgesetze. S. 479.

Schopper, H., Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander. S. 93.

Schröck-Vietor, W. s. Hellwege, K. H. S. 451.

Schütt, K., Der Entladungsmechanismus im argongefüllten Proportionalzählrohr. S. 489.

Schwink, Ch., Über den Einfluß des inneren Zustands auf die Polpunktslage magnetisierter Nickeldrähte. S. 205.

Stöckmann, F., Negative Photoeffekte in Halbleitern. S. 348.

Wagner, E. H., Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. III. Strenge Lösung des Beugungsproblems für divergente Lichtbündel (Zylinderwellen). S. 249.

— Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. IV. Das Beugungsfeld in großem Abstand von der Küvette bei divergentem Primärbündel. S. 412.

— s. Niehrs, H. S. 285.

Wegener, H., Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. S. 548.

— s. Lohmann, A. S. 431.

Wienecke, R., Über das Verhalten abgeschalteter Lichtbögen hoher Stromstärke. S. 118.

— Über das Geschwindigkeitsfeld der Hochstromkohlebogensäule. S. 128.

Woeste, K., Kernspaltung im Kollektivmodell (II). S. 31.

Wolf, H. Ch., Zur Bandenbreite im Fluoreszenzspektrum organischer Molekülkristalle. Untersuchungen an Naphthalin-Mischkristallen. S. 266.

Zickendraht, W. s. Flügge, S. S. 1.

1/3/56

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

143. BAND 1. HEFT

MIT 56 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 8. NOVEMBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

**Zeitschrift für Physik**

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG.**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 249251,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27901.

---

## Inhalt.

Seite

Flügge, S., und W. Zickendraht, Berechnung von Termlagen und Feinstrukturaufspaltung in Mesonatomen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. August 1955) . . . . . 1

Marschall, H., und G. Meyer, Kernstreuung schwach relativistischer Myonen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. August 1955) . . 17

Woeste, K., Kernspaltung im Kollektivmodell (II). Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Juli 1955) . . . . . 31

Glaser, G., Über die elektrische Entladung bei stromstarken Funken. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Dezember 1954) . . . . 44

Motschmann, H., Messung der Oszillatorenstärke einiger NI-Linien im wasser- und luftstabilisierten Lichtbogen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 25. Mai 1955) . . . . . 77

Schopper, H., Die optische Untersuchung der Diffusion von Metallen ineinander. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1955) . . . . 93

Wienecke, R., Über das Verhalten abgeschalteter Lichtbögen hoher Stromstärke. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1955) . . . 118

Wienecke, R., Über das Geschwindigkeitsfeld der Hochstromkohlebogensäule. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. August 1955) . . . 128

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

143. BAND 2. HEFT
MIT 33 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 18. NOVEMBER 1955)

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG.**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 2 79 01.


---

## Inhalt.


Seite

Haase, O., Über die Anwendung der Kathodenzerstäubung bei Elektronenbeugungsuntersuchungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Juli 1955) . . . . . 141

Hoffmann, O., Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. September 1955) . . . . . 147

Heintze, J., Die Röntgen-$K$-Fluoreszenzausbeute des Neon, Argon, Krypton und Xenon. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. September 1955) 153

Brenig, W., Besitzen Schallwellen einen Impuls? (Eingegangen am 14. Juli 1955) . . . . . 168

Legler, W., Über die UV-Strahlung von Elektronenlawinen in Luft. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. August 1955) . . . . . 173

Glocker, R., Wirkungsgesetze schneller Elektronenstrahlen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. August 1955) . . . . . 191

Schwink, Ch., Über den Einfluß des inneren Zustands auf die Polpunktslage magnetisierter Nickeldrähte. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. August 1955) . . . . . 205

Kümmel, H., Quantentheoretische Begründung der Boltzmannschen Stoßgleichung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. September 1955) 219

Bopp, F., Einfaches Beispiel aus der stochastischen Quantenmechanik. (Eingegangen am 20. August 1955) . . . . . 233

Ehlers, J., Beiträge zur Theorie der statischen Vakuumfelder in der klassischen und der erweiterten relativistischen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 25. September 1955) . . . . . 239

1/23/56

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

143. BAND 3. HEFT
MIT 36 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 12. DEZEMBER 1955)

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z. Physik

## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG.**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27 9 01.


---

## Inhalt.


Seite

HAASE, O., Über die Anwendung der Kathodenzerstäubung bei Elektronenbeugungsuntersuchungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Juli 1955) . . . . . 141

HOFFMANN, O., Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 Å dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. September 1955) . . . . . 147

HEINTZE, J., Die Röntgen-*K*-Fluoreszenzausbeute des Neon, Argon, Krypton und Xenon. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. September 1955) 153

BRENIG, W., Besitzen Schallwellen einen Impuls? (Eingegangen am 14. Juli 1955) . . . . . 168

LEGLER, W., Über die UV-Strahlung von Elektronenlawinen in Luft. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. August 1955) . . . . . 173

GLOCKER, R., Wirkungsgesetze schneller Elektronenstrahlen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. August 1955) . . . . . 191

SCHWINK, CH., Über den Einfluß des inneren Zustands auf die Polpunktslage magnetisierter Nickeldrähte. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. August 1955) . . . . . 205

KÜMMEL, H., Quantentheoretische Begründung der BOLTZMANNschen Stoßgleichung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. September 1955) 219

BOPP, F., Einfaches Beispiel aus der stochastischen Quantenmechanik. (Eingegangen am 20. August 1955) . . . . . 233

EHLERS, J., Beiträge zur Theorie der statischen Vakuumfelder in der klassischen und der erweiterten relativistischen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 25. September 1955) . . . . . 239

1/23/56

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

143. BAND 3. HEFT
MIT 36 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 12. DEZEMBER 1955)

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z. Physik

## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.



Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.



Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 2 79 01


---

## Inhalt


Seite

WAGNER, E. H., Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. III. Strenge Lösung des Beugungsproblems für divergente Lichtbündel (Zylinderwellen). Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . 249

BEHR, J. v., und H. MARSCHALL, Eine dem modifizierten COULOMB-Feld angepaßte Erweiterung des BORNschen Verfahrens. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. September 1955) . . . . . 257

WOLF, H. CH., Zur Bandenbreite im Fluoreszenzspektrum organischer Molekülkristalle. Untersuchungen an Naphthalin-Mischkristallen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. August 1955) . . . . . 266

NÖLDEKE, G., Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Oktober 1955) . . . . . 274

NIEHRS, H., und E. H. WAGNER, Die Amplituden der Wellenfelder bei Elektroneninterferenzen im LAUE-Fall. (Eingegangen am 8. Oktober 1955) . . . 285

PARTHASARATHY, S., and V. NARASIMHAN, The performance of a quartz oscillator in liquids. Part I. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 12. September 1955) . . . . . 300

EBERHAGEN, A., Eine quantitative Untersuchung der LENARDschen Hohlflammen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Juli 1955) . . 312

MACLEAN, W. R., Zur Theorie der Wellenausbreitung in nicht-homogenen Medien. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. September 1955) 331

HELLWEGE, K.-H., Über die Orientierung strahlender Dipole in Kristallen niedriger Symmetrie. (Eingegangen am 29. September 1955) . . . . . 340

STÖCKMANN, F., Negative Photoeffekte in Halbleitern. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Oktober 1955) . . . . . 348

OCHSENFELD, R., Über die Dämpfung von Eisen—Nickel-Legierungen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1955) . . . . . 357

Berichtigung . . . . . 374

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

STERLING
CHEMISTRY
LIBRARY

143. BAND 4. HEFT
MIT 48 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. DEZEMBER 1955)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1955

Z.
Physik

# Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 2 79 01


---

## Inhalt


Seite

Ochsenfeld, R., Über die magneto-elastischen Eigenschaften einiger ferromagnetischer Eisen-Nickel-Legierungen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. August 1955) . . . . . 375

Eberhagen, A., Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 17. Juli 1955) . . . . . 392

Wagner, E. H., Zur Lichtbeugung an laufenden Ultraschallwellen. IV. Das Beugungsfeld in großem Abstand von der Küvette bei divergentem Primärbündel. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . . 412

Lohmann, A., und H. Wegener, Behandlung der optischen Abbildung durch Entwicklung nach ebenen Wellen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1955) . . . . . 431

Grawert, G., Die Lorentz-invariante Zwei-Teilchengleichung und Darstellungen der Lorentz-Gruppe. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. August 1955) . . . . . 435

Hellwege, K. H., und W. Schröck-Vietor, Einfluß von Temperatur und Druck auf Kristallfeld und Elektronenterme in EuZn-Nitrat. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. September 1955) . . . . . 451

Hittmair, O., Koppelungsarten in Stripping-Winkelkorrelationen. (Eingegangen am 18. September 1955) . . . . . 465

Ludwig, G., und K. Just, Zur Jordanschen Theorie der Materie-Entstehung. (Eingegangen am 2. November 1955) . . . . . 472

Brodersen, P. H., und S. Mayo, BrF-Banden im Schumann-Gebiet. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 477

Schmutzer, E., Bemerkungen zum einheitlichen Variationsprinzip für die mechanischen, elektrodynamischen und Gravitations-Grundgesetze. (Eingegangen am 26. September 1955) . . . . . 479

Schütt, K., Der Entladungsmechanismus im argongefüllten Proportionalzählrohr. Mit 22 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. September 1955) 489

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

143. BAND 5. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 63 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 10. JANUAR 1956)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1956

Z.
Physik

## Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg* 12, *II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg* 12, *Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 249251,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27901


---

## Inhalt


Seite

Albert, L., Über den Einfluß diskreter Energieverluste der Elektronen auf die Struktur der Bremsstrahl-Isochromaten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1955) . . . . . 513

Lohmann, A., Die Abbe-Experimente als Meßmethoden für die absolute Lichtphase. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1955) . 533

Bolle, H.-J., Ein lichtstarkes Abbildungsverfahren zur Messung von Differenzen absoluter Lichtphasen und seine Anwendung zur Bestimmung optischer Konstanten des Kaliums im ultravioletten Spektralbereich. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Oktober 1955) . . . . . 538

Wegener, H., Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. November 1955) . . . . . 548

Franck, J. P., und H. G. Hertz, Messung der kritischen Übersättigung von Dämpfen mit der Diffusionsnebelkammer. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Oktober 1955) . . . . . 559

Rühl, W., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. I. Alkalihalogenide. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 591

Rühl, W., Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. II. Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag und Tl. Mit 18 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Oktober 1955) . . . . . 605

Parthasarathy, S., and V. Narasimhan, The performance of a quartz oscillator in liquids. Part II. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 17. September 1955) . . . . . 623

Groschwitz, E., Zur Stoßionisation in Silicium und Germanium. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 29. Oktober 1955) . . . . . 632

Autorenverzeichnis . . . . . 637

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 811 716